

Globale Geometrieoptimierung von Wasserclustern

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität

zu Kiel

vorgelegt von

Bernhard Bandow

Institut für Physikalische Chemie

Kiel

2007

Referent/In: Prof. Dr. B. Hartke

Korreferent/In: Prof. Dr. H. Mäder

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Mai 2007

Zum Druck genehmigt: Kiel, 09. Mai 2007

Der Dekan

gez. Prof. Dr. J. Grotemeyer

Zusammenfassung

Als Vorarbeit zur Untersuchung der Struktur der globalen Minima reiner Wassercluster und damit verbundener weiterer Fragestellungen war das Ziel der vorliegenden Arbeit die Entwicklung eines für die Optimierung einsetzbaren genetischen Algorithmus. Die Analyse des Zusammenspiels des Algorithmus und der Parallelisierbarkeit der Optimierungsprobleme hatte einen asynchronen Algorithmus zum Ergebnis, der das Verfahren an die Parallelisierung anpaßt. Im Gegensatz dazu ist ein generationsbasierter genetischer Algorithmus mit einer Parallelisierung innerhalb jeder Generation bei vergleichbaren Ergebnissen um 50 % langsamer.

Unter Verwendung des TTM2-F-Potentials, das die Wassermoleküle sowohl bezüglich der OH-Bindungslänge als auch des HOH-Bindungswinkels flexibel modelliert, basieren die Daten in dieser Arbeit auf Optimierungsrechnungen, die globale Minimalstrukturen bis zu einer Größe der Cluster von 34 und lokale Minimalstrukturen zwischen 35 und 105 Wassermolekülen hervorgebracht haben. Die Wassercluster gehorchen einem komplizierten Bildungsgesetz mit Strukturübergängen, die sich mitunter über mehrere Größenstufen erstrecken. Beginnend mit Ringstrukturen bei Clustern bis zu fünf Molekülen sind die geradzahligen Strukturen bis einschließlich $n = 16$ aus Kuben und/oder Pentaprismen aufgebaut, die ungeradzahligen weisen durchweg Verzerrungen auf. Ab $n = 17$ finden sich clathratartige Käfigstrukturen mit einem inneren Molekül als wiederkehrende Bausteine, und von dort bis $n = 24$ reicht ein Übergangsbereich mit einem gerade/ungerade Wechsel zwischen Käfigen und Kombinationen aus Kuben und/oder Pentaprismen. Der Bereich von $n = 25$ bis $n = 34$ wird von clathratartigen Käfigen mit Ausstülpungen bestimmt, und es ist davon auszugehen, daß der Übergang von einem zu zwei Wassermolekülen innerhalb der Käfiganteile ab etwa $n = 30$ erfolgt.

Als Bindeglied zum Experiment wurden auf der Basis gekoppelter Morse-Oszillatoren anharmonische IR-Streckschwingungsspektren berechnet und die an verschiedenen Eigenmoden beteiligten OH-Bindungen identifiziert. Eigenmoden konnten sowohl einzelnen als auch größeren Gruppen von OH-Bindungen zugeordnet werden. Wichtig ist dabei die geometrische Umgebung der Bindungen in bezug auf Molekülabstände und Donator-/Akzeptorkonfiguration der beteiligten Moleküle. Für verschiedene Klassen von Clusterstrukturen wie z.B. Kuben-, Pentaprismen- und Hexaprismenstapel konnte eine eindeutige Zuordnung zwischen speziellen Bindungsmustern in vergleichbarer geometrischer Umgebung und zugehöriger Eigenmode hergestellt werden. Eine Identifikation von für eine Clusterstruktur charakteristischen Molekülen in komplexerer Umgebung, wie sie das zentrale Molekül in einer Clathratstruktur bedeutet, war nicht möglich. Somit kann die Frage nach der Identifikation der Clusterstruktur aus dem Infrarotspektrum nicht abschließend beantwortet werden.

Neben den globalen Minima wurden mit dem genetischen Algorithmus als Optimierungsverfahren eine Fülle weiterer lokaler Minima erzeugt. Daraus konnten verschiedene Strukturfamilien innerhalb einer Clustergröße n voneinander abgegrenzt werden. Zusammen mit dem jeweiligen Boltzmannfaktor war abschätzbar, bei welcher Temperatur das globale Minimum allein oder zusammen mit weiteren Angehörigen seiner Strukturfamilie experimentell zugänglich sein dürfte. Diese Cluster können an ihren IR-Streckschwingungsspektren erkannt werden, wobei sich allerdings gezeigt hat, daß die Spektren verschiedener Strukturfamilien aber auch bei Orientierungsisomeren innerhalb einer Strukturfamilie qualitativ und quantitativ stark variieren.

Schließlich galt das Interesse verschiedenen Modifikationen von Eis. Die vorliegenden Energien pro Molekül optimierter Clusterstrukturen gaben im Vergleich mit ebenfalls optimierten Ausschnitten aus Eis Ic, Ih und VI Anlaß zur Vermutung, daß es sich bei Eis um eine Minimalstruktur handelt. Eine Auswertung optimierter Eisausschnitte konnte belegen, daß ab etwa 90 Molekülen optimierte Clusterstrukturen und Eisausschnitte vergleichbar sind. Diesbezügliche Rechnungen haben dann gezeigt, daß ab 70 Molekülen in entsprechenden Eisausschnitten ein kristalliner Kern stabil bleibt. Mithin kann der Übergang von Clustern zu Nanokristallen in diesem Größenbereich angenommen werden.

Abstract

As preparatory work for the investigation of global minimum structures of pure neutral water clusters the first aim was to develop a new genetic algorithm. From the analysis of the properties of the algorithm and the possibility to parallelize the optimizations the result was an asynchronous algorithm. This algorithm was able to increase the performance in comparison to an older generation based algorithm about 50 % while results maintained the same quality.

The TTM2-F potential models water monomers with flexible OH bond length as well as flexible HOH bond angle. All results of this work are based on this potential in particular this means global minimum structures up to a cluster size of 34 water molecules and furthermore local minimum structures in the size range between 35 and 105 molecules. Water clusters obey a complex rule of formation. The structure transitions can span several cluster sizes. Starting with rings up to 5 molecules clusters with even size are built from cubes and/or pentaprisms. Odd numbered clusters display a distorted structure. From $n = 17$ molecules clathrate like cages with a single internal molecule become a new class of building block. Up to $n = 24$ molecules an even/odd alteration between clathrate like cages and structures built of cubes and/or pentaprisms occurs. The size range from $n = 25$ to $n = 34$ molecules is governed by clathrate like cages with protrusions. At about $n = 30$ there is evidence for a transition towards cages with two internal molecules.

In order to connect the results with the experiment anharmonic bond stretch spectra based on coupled Morse oscillators were calculated and the OH bonds which are involved in certain eigenmodes were identified. There were single bonds as well as groups of bonds that could be assigned to these eigenmodes. Their contributions depend on the geometrical environment of the OH bonds e.g. distances between the molecules and the type of the molecules as donators and acceptors of hydrogen bonds. It was possible to identify certain bond patterns and their eigenmodes for special symmetrical structures such as stacks of cubes, pentaprisms, and hexaprisms. The more complex situation of assigning characteristic eigenmodes to the central molecules of the clathrate like structures could not be achieved. So the problem of predicting the cluster structure from the infrared spectrum remains unsolved yet.

Besides the global minimum structures a large amount of local minima were found. These can be divided into different families based on the underlying scaffold of oxygen atoms. Taking into account the Boltzmann weight at different temperatures the identification of the global minimum structures using their calculated spectra as reference seems to be possible. Special attention has to be paid since the spectra of the clusters with the same size and even within a family of orientational isomers can differ drastically.

Finally the interest was focused on different modifications of ice. The comparison of the energy per molecule of optimized clusters and optimized cutouts from ice Ic, Ih, and VI lead to the assumption of ice being a minimum structure. At about $n = 90$ the clusters and the cutouts from ice energetically lie together very closely. Further optimizations showed crystalline cores that remain stable inside the cutouts from ice with 70 molecules and more. Hence the transition from clusters to nanocrystals can be located at this size.

Inhaltsverzeichnis

1	Das Optimierungsverfahren	13
1.1	Methoden der globalen Optimierung	13
1.1.1	Evolutionsverfahren nach Rechenberg und Schwefel	13
1.1.2	Genetischer Algorithmus nach Holland und Goldberg	13
1.1.3	Genetische Algorithmen – Allgemeines	16
1.1.4	Andere Optimierungsverfahren	18
1.2	Varianten des genetischen Algorithmus zur globalen Optimierung reiner Wassercluster	19
1.2.1	Der generationsbasierte Algorithmus	19
1.2.2	Der asynchrone Algorithmus	22
1.2.3	Verwendete Hardware und Vergleichbarkeit	26
1.2.4	Eigenschaften des neuen Algorithmus	27
1.2.5	Verhalten des asynchronen Algorithmus bei verschiedenen Parametern . .	29
1.3	Vergleich zwischen beiden Algorithmen	38
1.3.1	Verwendetes Potential: TTM2-F	38
1.3.2	Verwendetes Potential: TIP4P	42
1.3.3	Effizienzgewinn	50
1.4	Parallele Programmierung	52
1.4.1	Programmiermodelle	52
1.4.2	Start des Programms – Etablieren der MPI-Umgebung	54
1.4.3	Datenstrukturen	58
1.4.4	Kommunikation in MPI	62
2	Globale Minima	71
2.1	TTM2-F Wassercluster	71
2.1.1	Die verwendeten Potentiale	71
2.1.2	Vorbemerkungen	74
2.1.3	Clathrate	76
2.1.4	Globale TTM2-F Minima – eine Übersicht	77
2.1.5	Allgemeine Klassifikationskriterien	90
2.1.6	Experimentelle Methoden – Magische Zahlen	99
2.1.7	Bildungsgesetz	104

3	Infrarotspektren	121
3.1	Vorbemerkungen	121
3.2	Simulation der Infrarotspektren	124
3.2.1	Theoretisches Modell der Infrarotspektren	125
3.3	Beziehungen zwischen Maxima der Infrarotspektren und den beteiligten OH-Bindungen	127
3.3.1	Kubenstapel	127
3.3.2	Pentaprismenstapel	138
3.3.3	Hexaprismenstapel	148
3.3.4	gewinkelte Strukturen	156
3.3.5	Die größten globalen Minimalstrukturen aus Kuben und Pentaprismen . .	163
3.3.6	Strukturen mit Käfigen	168
3.3.7	Strukturen mit 17er-Käfig als Basis	169
3.3.8	Strukturen mit 19er-Käfig als Basis	171
3.3.9	Strukturen mit 21er-Käfig als Basis	174
3.4	Folgerungen aus der Untersuchung der Spektren	178
3.4.1	Nachbemerkungen	180
4	Lokale Minima	181
4.1	Lokale TTM2-F-Minima – Eine Auswahl	181
4.1.1	Vorbemerkungen	181
4.1.2	Eis-Nanoröhrchen – stapelartige Strukturen	184
4.1.3	Konkurrierende Bildungsgesetze – gewinkelte Strukturen	186
4.1.4	Fullerenstrukturen	187
4.1.5	Verschiedene Käfigstrukturen	188
4.1.6	Energiedifferenzen und Strukturunterschiede	190
4.2	Ausgewählte Strukturen	191
4.2.1	Details des Auswahlverfahrens	191
4.2.2	TTM2-F-Minima des Pentamers	193
4.2.3	TTM2-F-Minima des Hexamers	194
4.2.4	TTM2-F-Minima des Dekamers	197
4.2.5	TTM2-F-Minima des 12mers	199
4.2.6	lokale TTM2-F-Minima des 16mers	203
4.2.7	TTM2-F-Minima des 19mers	206
4.2.8	TTM2-F-Minima des 21mers	208
4.2.9	TTM2-F-Minima des 22mers	212
4.2.10	TTM2-F-Minima des 24mers	216
4.2.11	Nachbemerkungen	223
5	Eis	227
5.1	Vorbemerkungen	227
5.1.1	Modifikationen des Wassers	227
5.1.2	Andere Studien	234
5.2	Optimierte Cluster und Eisausschnitte	235
5.2.1	Präparation der Eisausschnitte	235
5.2.2	Vergleich zwischen Eis und optimierten Clusterstrukturen	236

5.2.3	Eisartefakte	238
5.2.4	Optimierte Eisausschnitte und Cluster	241
5.2.5	Größe der Eisartefakte	244
5.2.6	Nachbemerkungen	251
A		261
A.1	Auszüge aus OH-Streckschwingungsspektren	261
A.1.1	Strukturen mit 17er Käfig	261
A.1.2	Strukturen mit 19er Käfig/Käfiganteil	262
A.1.3	Strukturen mit 21er Käfig/Käfiganteil	266
B		275

Kapitel 1

Das Optimierungsverfahren

1.1 Methoden der globalen Optimierung

Im Anschluß wird zuerst ein Überblick über verschiedene Optimierungsverfahren gegeben, wobei Evolutionsverfahren und genetische Algorithmen – im folgenden mit GA abgekürzt – umfassender dargestellt sind als die Konkurrenzmethoden. Detailliert findet dann eine Besprechung des GA, der für die vorliegende Arbeit die Optimierungsmethode der Wahl ist, im Zusammenhang mit der Neuentwicklung eines asynchronen GA und dem Vergleich des asynchronen GA mit seinem generationsbasierten Pendant statt.

1.1.1 Evolutionsverfahren nach Rechenberg und Schwefel

Anhand der Einstellung eines Plattensystems im Windkanal wurden Evolutionsverfahren zuerst von Rechenberg [1] angewandt und beschrieben (vgl. Tab. 1.1). Dabei war ursprünglich keine Rekombination enthalten, weshalb allein Mutation und Selektion Einfluß auf den evolutionären Fortschritt genommen haben. Eine Kodierung der freien Variablen erfolgt durch reelle Zahlen, d.h. jedes Gen entspricht einer reellen Zahl. Die sogenannte Fitneßfunktion dient der Bewertung der Individuen (des Phänotyps), bezogen auf das Beispiel des Plattensystems ist die Bewertungsfunktion der Luftwiderstand. Mutationen bewirken, daß jedes Kind die Gene seines Vorfahren erbt, wobei jedes Gen um einen normalverteilten Zufallswert verändert wurde. Es existieren verschiedene Selektionsvarianten. Sei μ die Zahl der Eltern und λ die der Kinder. Eine Selektion von μ Individuen findet genau dann statt, wenn die Maximalzahl von λ Kindern entstanden ist, die Population also auf $\mu + \lambda$ Individuen angewachsen ist. Die Selektion nach jeder Generation wirkt sich aus, indem die schwächsten Individuen verworfen werden; zusätzlich kann auch eine Entscheidung darüber stattfinden, ob die Eltern vollständig ersetzt werden oder in den Selektionsprozeß eingebunden werden. Zusätzlich kann auch eine Rekombination stattfinden, die die Gene verschiedener Individuen mischt. Weiterentwickelt wurde das Evolutionsverfahren z.B. von Schwefel [2].

1.1.2 Genetischer Algorithmus nach Holland und Goldberg

Die grundlegende Formulierung eines genetischen Algorithmus geht auf Holland zurück [3; 4]. Die Individuen werden hier binär codiert. Auf der Seite der genetischen Operatoren greift die Selektion nur schwach ein, denn jedes Individuum wird in die Population aufgenommen. Der

1.	Definition einer problemangepaßten Zielfunktion
2.	Festlegen eines Abbruchkriteriums, bei dessen Erreichen das Verfahren beendet wird
3.	Genetische Codierung festlegen (reelle Zahlen)
4.	Genetische Operatoren bestimmen: Rekombination, Mutation, Selektion
5.	Erzeugen einer zufälligen Anfangspopulation
6.	Rekombination
7.	Mutation
8.	Fitneßbewertung anhand der Zielfunktion
9.	Selektion (Auswahl der Individuen für die nächste Generation)
10.	Abbruchkriterium testen: wahr \rightarrow Ende, falsch \rightarrow Neue Generation beginnend mit Rekombination

Tabelle 1.1: Schema der Evolutionsstrategie.

Selektionsvorgang selbst besteht darin, daß die Individuen in Abhängigkeit von ihrer Qualität Nachkommen haben und das Entfernen eines Individuums aus der Population zufällig geschieht. Das Schema nach Tab. 1.2 gestattet keine Rekombination, da jeweils nur ein Individu-

1.	Auswahl eines Individuums aus der aktuellen Population in Abhängigkeit von seiner Fitneß
2.	Kopieren dieses Individuums
3.	Anwenden einer Menge von genetischen Operatoren auf das neuerzeugte Individuum
4.	Ersetzen eines zufällig ausgewählten Individuums der Population durch das neue Individuum
5.	Berechnen der Fitneß des neuen Individuums

Tabelle 1.2: Schema des genetischen Algorithmus nach Holland.

um ausgewählt wird. Jedoch könnte bei Auswahl zweier Individuen die Rekombination auch zwei neue Individuen hervorbringen und so das Schema beibehalten werden. Durch eine Abwandlung bei gleichzeitiger Beibehaltung der grundlegenden Schritte gelangt man mit dem Schema nach Tab. 1.3 zu einem anderen Verfahren, das auch Rekombination ermöglicht.

Eine Variation dieses Schemas besteht darin, die Anwendung der genetischen Operatoren zu modifizieren [4; 5]: Jedes Kind führt mit einem anderen ein Crossover durch und ersetzt sich selbst durch das neue Individuum. Mitunter kommt es bei diesem zu einer Mutation. Damit folgt der genetische Algorithmus in seiner Standardversion dem Schema nach Tab. 1.4.

1.	Auswahl eines Individuums aus der aktuellen Population in Abhängigkeit von seiner Fitneß.
2.	Kopieren dieses Individuums.
3.	Iteratives Anwenden der beiden vorhergehenden Schritte, bis die Anzahl der Kinder gleich der Anzahl der Eltern ist.
4.	Anwenden einer Menge von genetischen Operatoren auf die neuerzeugten Kinder.
5.	Ersetzen der Eltern durch ihre Kinder.
6.	Berechnen der Fitneß der Kinder.

Tabelle 1.3: Abgewandeltes Schema des genetischen Algorithmus nach Holland.

1.	Definition einer problemangepaßten Zielfunktion
2.	Festlegen eines Abbruchkriteriums, bei dessen Erreichen das Verfahren beendet wird
3.	Genetische Codierung festlegen (binär)
4.	Genetische Operatoren bestimmen: Rekombination, Mutation, Selektion
5.	Erzeugen einer zufälligen Anfangspopulation
6.	Selektion (Kopien jedes Individuums entsprechend seiner Fitneß werden erzeugt)
7.	Rekombination (Crossover jeder Kopie mit einem Zufallspartner aus der Menge der Kopien)
8.	Mutation
9.	Abbruchkriterium testen: wahr \rightarrow Ende, falsch \rightarrow Neue Generation beginnend mit der Selektion

Tabelle 1.4: Schema des genetischen Algorithmus nach Goldberg.

1.1.3 Genetische Algorithmen – Allgemeines

Selektionsverfahren

Es existieren eine Reihe verschiedener Selektionsverfahren [6]. Exemplarisch sollen hier drei verschiedene Vorgehensweise beschrieben werden. Das Roulette-Auswahl-Verfahren zeichnet sich dadurch aus, Individuen mit hoher Fitneß auszuwählen. Je besser die Fitneß, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit für die Auswahl. Beträgt die Anzahl der Individuen N , dann ist $f(j)$ Fitneß für ein Individuum j mit $1 \leq j \leq N$. Unter der totalen Fitneß $F(k)$ sei folgender Ausdruck verstanden:

$$F(k) := \sum_{j=1}^k f(j)$$

Mit einer Zufallszahl z zwischen 1 und $F(N)$ gilt das k -te Individuum als ausgewählt, wenn $F(k-1) \leq z < F(k)$ ist. Dann gibt es die Auswahl durch Zufallszahlen. Basierend auf gleichverteilten Zufallszahlen werden jeweils zwei Individuen bestimmt, von denen dasjenige mit der höheren Fitneß selektiert wird. Schließlich gibt es noch die (N, μ) -Selektion. Aus den N Individuen, die nach ihren Fitneßwerten in absteigender Folge sortiert sind, werden die μ besten zur Auswahl zugelassen. Die Wahrscheinlichkeit ausgewählt zu werden betrage $1/\mu$. Mit der Bestimmung einer Zufallszahl i zwischen 1 und μ ist das i -te Individuum ausgewählt. Da nur die besten Individuen zur Auswahl zugelassen werden, ist der Selektionsdruck dieses Verfahrens hoch.

Die Art der Selektionsmethode beeinflusst die Konvergenz des gesamten Verfahrens. Neben den verschiedenen Selektionsvarianten existieren auch unterschiedliche Verfahren des Crossover. Da weiter unten die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Variante des Phänotyp-Crossover näher beschrieben wird, soll hier nur auf die entsprechende Literatur verwiesen werden (vgl. [6] und darin enthaltene Referenzen).

Weitere Codierungsmöglichkeiten des Genoms

Die Leistung einer einzelnen lokalen Geometrieoptimierung wird durch drei Dinge beeinflusst [7]: Die Koordinaten, die zur Beschreibung des Systems verwendet werden, die mathematische Optimierungsmethode und die Qualität der quadratischen Approximation (Kraftkonstanten oder Hesse-Matrix). Bei der Repräsentation der Wassercluster kann dies entsprechend berücksichtigt werden. Zunächst ist die Wahl kartesischer Koordinaten aller Atome, die Teil des Clusters sind, möglich. Dann kann auch auf eine Kombination aus kartesischen Koordinaten und Euler-Winkeln zurückgegriffen werden, die das Genom eines Clusters darstellen. Unterschiede zwischen dem Evolutionsverfahren und dem genetischen Algorithmus sind gegeben in der Kodierung der Individuen. Erfolgt diese im Rahmen des ersten Verfahrens durch reelle Zahlen, geschieht dies beim zweiten Verfahren in der Regel binär. In der vorliegenden Arbeit ist dies geschehen, indem drei kartesische Koordinaten für die Position des Schwerpunkts jedes Moleküls im Raum beschreiben und drei Euler-Winkel für die Orientierung der Moleküle im Raum bezüglich einer vorgegebenen Standardorientierung verwendet werden. Dies hat die Implementierung der genetischen Operatoren, die weiter unten noch beschrieben werden, vereinfacht. Als weitere Möglichkeit existiert die Repräsentierung durch skalierte interne Koordinaten, wie sie z.B. in [8] vorgeschlagen werden. Damit sind die Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel zusammen mit geometrieabhängigen Skalierungsfaktoren gemeint. Das Leistungsvermögen der Geometrieopti-

mierung hängt stark von der Wahl des Koordinatensystems ab und Optimierungsläufe unter Verwendung interner Koordinaten konvergieren üblicherweise zu tieferen Minima und die Geschwindigkeit bei der Konvergenz kann um bis zu einer Größenordnung gesteigert werden. Bei der Geometrieoptimierung des Wasserhexamers ließ sich gemäß [8] die Geschwindigkeit der Konvergenz um etwa den Faktor vier steigern. Obwohl dieser Ansatz interessant erscheint, läßt sich an dieser Stelle nicht abschätzen, inwiefern diese Resultate auf einzelnen Optimierungsläufen beruhen oder auch im Mittel eine deutliche Verbesserung zu verzeichnen ist. Zudem sollte das im Rahmen dieser Arbeit verwendete TTM2-F-Potential nicht von der damit verbundenen Optimierungsroutine getrennt werden, die die kartesischen Koordinaten der Atome verwendet, was allein schon erhebliche Zeit benötigt hätte.

Phänotyp-Crossover

Deaven und Ho haben in [9; 10] einen genetischen Algorithmus zur Optimierung atomarer bzw. molekularer Cluster verwendet. Die Rekombination der Individuen durch Crossover als zentrale Operation innerhalb eines genetischen Algorithmus ist dabei einem anderen Schema gefolgt. Wird vor dem Crossover die genetische Information auf einen binären String abgebildet, können die Charakteristika der zugrundeliegenden Struktur verloren gehen. Im Detail bedeutet das: Der Genotyp eines Clusters, sein Genom, ist determiniert durch die Folge der kartesischen Koordinaten und Euler-Winkel, die jedes einzelne Molekül in seiner Lage und Orientierung im Raum widerspiegeln. Dabei sind jedoch alle Permutationen der Moleküle gleichwertig, und in der Regel besteht kein Zusammenhang zwischen der Reihenfolge der Koordinaten und der Nachbarschaft bestimmter Moleküle. Eine Abbildung auf einen binären String konserviert diese Eigenschaft. Beim Crossover wird nun ausgehend von einem bestimmten Punkt der Sequenz des Genoms zweier Individuen an ein Abschnitt gleicher Länge ausgetauscht (Genotyp-Crossover). Die Berücksichtigung der Wahrung der Teilchenzahl pro Cluster vorausgesetzt, kann die Retransformation des Binärstrings in die ursprünglichen Koordinaten bedeuten, daß dies im Realraum einer Vertauschung von Molekülen zwischen den Individuen entspricht, die sich an beliebigen Positionen innerhalb des Clusters befunden haben. So können gegebenenfalls vorhandene gute lokale Konstellationen von Molekülen in den Hälften des Clusters wieder zerstört werden. Mit einem als Phänotyp-Crossover bezeichneten Vorgehen kann dies erfolgreich vermieden werden. Zunächst wird eine zufällige Schnittebene durch den Schwerpunkt beider Elternindividuen gelegt. Die Kinder entstehen durch das Zusammenfügen der Hälfte des einen Elternclusters oberhalb der Schnittebene mit der Hälfte des anderen Elternclusters unterhalb der Schnittebene und umgekehrt. Damit die Teilchenzahl erhalten bleibt, werden die Elterncluster ggf. in entgegengesetzter Richtung entlang der Normalen der Schnittebene verschoben, bis die Bedingung erfüllt ist. Im Anschluß werden die Kindercluster durch Verschieben der Hälften aneinandergefügt, so daß sie in ein lokales Minimum relaxieren. Abwandlungen dieser Vorgehensweise betreffen z.B. die Lage der Schnittebenen. Das Teilen in Hälften kann durch ein Abschneiden auch anderer Anzahlen ersetzt werden. Details zur Funktionsweise des Crossoveroperators der in dieser Arbeit verwendeten und entwickelten Algorithmen befinden sich in 1.2.1.

1.1.4 Andere Optimierungsverfahren

Basin-Hopping

In ihrer Studie zu den globalen Minima der TIP4P-Wassercluster verwenden Wales et al. [11] eine als Basin-Hopping bezeichnete Optimierungsmethode. Hierzu werden Monte-Carlo-Verfahren und lokale Optimierung kombiniert. Die Potentialenergiehyperfläche wird dabei in eine multidimensionale Stufenfunktion entsprechend dem Einzugsbereich eines bestimmten Minimums transformiert, d.h. jede Stufe enthält alle Geometrien, deren Optimierung in dieses Minimum führt. Auf diese Weise verschwinden die Barrieren zwischen benachbarten Minima. Die hohen Energiebarrieren im Konfigurationsraum kann das klassische Monte-Carlo-Verfahren nicht so leicht überwinden. Diese Eigenschaft der Potentialenergiehyperfläche ist sowohl bei Proteinen, für die das Verfahren ursprünglich entwickelt worden war [12], als auch bei Wasserclustern zu beobachten.

Simulated Annealing

Das Verfahren des Simulated Annealing oder auch simulierten Temperns ist aus der Festkörperphysik entlehnt. Beim Übergang einer Schmelze in einen Festkörper wird die Gesamtenergie (freie Energie) minimal. Dabei kann es sich um lokale Minima handeln (Fehler in der Kristallstruktur) oder das globale Minimum (Einkristall). Dem Verfahren liegt der Metropolis-Algorithmus zugrunde, der in [13] zur Berechnung der Zustandsgleichung eines Systems zweidimensionaler harter Kugeln verwendet worden ist. Allerdings ist die Qualität des Metropolis-Algorithmus stark von der Wahl der Temperatur abhängig. Die Erweiterung des Metropolis-Algorithmus um eine Abkühlungsstrategie bezeichnet man als Simulated Annealing. Kirkpatrick konnte Simulated Annealing erfolgreich auf das Traveling Salesman Problem anwenden [14]. Eine Anwendung auf die Optimierung von Wasserclustern unter Verwendung des TIP4P-Potentials findet sich in [15].

Diffusionsgleichungs-Methode

Eine weitere Methode zur globalen Optimierung ist die Diffusionsgleichungs-Methode. Angewandt wurde sie von Wawak et al. [16] auf Wassercluster unter Verwendung des MCY- Potentials [17]. Die Lösung $F(\mathbf{x}, t)$ der Diffusionsgleichung entspricht der Potentialenergiehyperfläche.

$$\Delta_{\mathbf{x}} F(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial F(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \quad \text{mit} \quad \mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_m) \in \mathbb{R}^m$$

Wird t als Zeitparameter aufgefaßt, ist die Anfangsbedingung zur Lösung der Diffusionsgleichung gegeben durch die ursprüngliche Potentialfunktion $f(\mathbf{x})$, d.h. $F(\mathbf{x}, 0) = f(\mathbf{x})$. Im weiteren Verlauf kommt es zur Deformation der Potentialenergiehyperfläche in einer Weise, daß in aufeinanderfolgenden Optimierungsläufen mit abnehmender Dauer nacheinander mehr und mehr flache lokale Minima entfernt werden. Am Ende liegen tiefe Minima zur Zeit $t = 0$ vor, unter denen sich dann das globale Minimum befinden kann. Die untersuchten Cluster enthielten zwischen 2 und 8 Wassermoleküle.

1.2 Varianten des genetischen Algorithmus zur globalen Optimierung reiner Wassercluster

1.2.1 Der generationsbasierte Algorithmus

Der generationsbasierte Algorithmus wendet in einer zyklischen Abfolge auf eine Population von n Individuen zunächst die vorhandenen genetischen Operatoren auf die Individuen an, um nach der Fitneßselektion der Resultate dieses Schema zu wiederholen. Jeder Zyklus umfaßt dabei eine Generation. Am Beginn des Optimierungslaufes steht eine Population aus n Individuen, die ganz oder teilweise zufällig erzeugt werden oder aus einem vorangegangenen Lauf stammen. Neue Individuen entstehen durch zufällige Anordnung einzelner Wassermoleküle in einem virtuellen Raumareal, das die Form eines Quaders besitzt. Seine Kantenlängen sind in einer Parameterdatei spezifiziert. Ferner ist bei diesem Schöpfungsprozeß darauf zu achten, daß die Moleküle einen ebenfalls in dieser Parameterdatei festgelegten Mindestabstand nicht unterschreiten. Andererseits soll der Abstand eines neu hinzukommenden Moleküls zu den bereits vorhandenen in der Box nicht zu groß sein. Aufgrund der effektiv endlichen Reichweite der meisten Potentiale erhielte man ohne die Box als Hilfskonstruktion fast nur dissoziierte Cluster. Umgekehrt sind die in einer zu kleinen Box erzeugten Cluster zu dicht gepackt, und die nachfolgende lokale Optimierung hat extrem hohe Gradienten zur Folge. Das führt ebenfalls wieder zu einer Dissoziation der Cluster. Die Größe der beiden Parameter Boxabmessungen und Mindestabstand gründet sich auf empirische Erfahrung und hängt vom Wechselwirkungspotential und dem angewandten Optimierungsverfahren ab. Alle neuen Individuen werden dann lokal optimiert und danach ihr Schwerpunkt in den Koordinatenursprung verschoben. Auch im weiteren Prozeßverlauf wird z.B. immer nach einer lokalen Optimierung der Schwerpunkt des betreffenden Individuums in den Koordinatenursprung verschoben. Der Grund dafür ist die vereinfachte Implementierung einiger genetischer Operatoren.

Die 0. Generation ist nun bereit für die Crossoverphase. Alle Paarungen inklusive der eines Individuums mit sich selbst sind zugelassen. Insgesamt sind vier Varianten in der Crossoverphase möglich. Als erstes wird versucht, beim Crossover ein center-of-quality (coq) zu berücksichtigen [18; 19]. Damit ist hier der dem Beitrag zur Gesamtenergie gewichtete Schwerpunkt des Individuums gemeint. Beide Individuen werden so gedreht, das coq auf der z-Achse zu liegen kommt. Entlang einer Ebene senkrecht zur z-Achse werden dann beide Individuen zerschnitten und mit vertauschten Hälften wieder zusammengefügt. Dies geschieht durch Verschieben der beiden Hälften relativ zueinander entlang der z-Achse, bis die Gesamtenergie minimal ist. Die Berücksichtigung des coq erzeugt beim Zerschneiden eine im Sinne der Definition des coq bessere und eine schlechtere Hälfte jedes Individuums. Beim Crossover, d.h. dem Vertauschen der Hälften zweier Individuen, werden sowohl die beiden besseren Hälften als auch die beiden schlechteren Hälften zusammengefügt. Dadurch wird in der Regel das aus beiden besseren Hälften bestehende Individuum noch besser und das aus beiden schlechteren Hälften aufgebaute Individuum noch schlechter. Damit sollen gleichzeitig zwei Effekte bewirkt werden: Einerseits erschöpfende Suche nach noch besseren Individuen in der Umgebung der guten Individuen auf der Potentialenergiehyperfläche und andererseits eine weiterreichende Exploration der Potentialenergiehyperfläche durch die schlechten Individuen. Realiter hat sich gezeigt [20], daß eines der beiden Kinder dieser Operation besser ist als beide Eltern und das andere schlechter; eine zufällige Wahl der Schnittebenen für das Crossover erzeugt tendenziell Kinder, die energetisch zwischen den Eltern liegen. Nicht alle Crossoveroperationen werden mit der Berücksichtigung

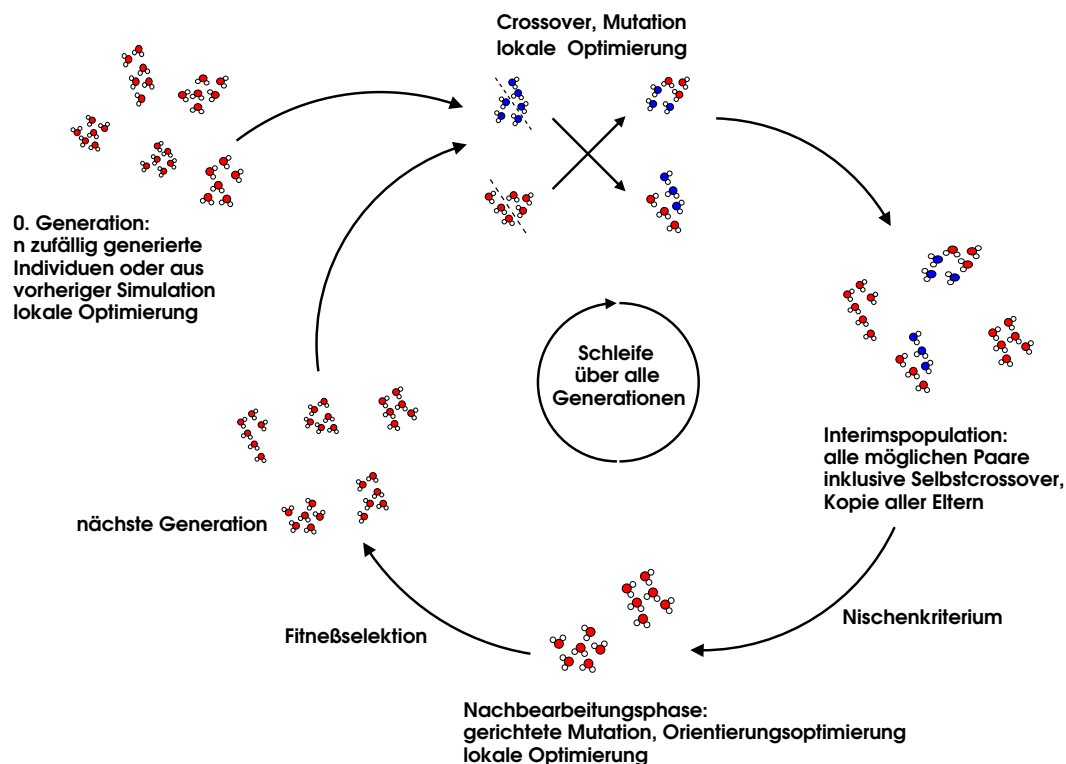


Abbildung 1.1: Prinzip des generationsbasierten Algorithmus.

des coq durchgeführt, sondern mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit findet auch ein Crossover mit zufällig gewählter Schnittebene statt, entsprechend der ursprünglich von Deaven und Ho vorgeschlagenen Prozedur [9; 10]. Nach Erfahrungen mit Lennard-Jones-Clustern [20] hat sich dieser Mix als erfolgreicher als eine der beiden Crossovervarianten allein herausgestellt. Beim Zerschneiden eines Individuums aus $nmol$ Molekülen werden mindestens 1 und höchstens $nmol - 1$ Moleküle abgetrennt. Mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit kommt es noch zur Mutation der Tochterindividuen. Da der Crossoveroperator direkt im dreidimensionalen Raum der kartesischen Koordinaten und nicht mit eindimensionalen Bitstrings agiert, spricht man auch von Phänotyp-Crossover.

Die lokale Optimierung kann fehlschlagen, indem der vorliegende Cluster dissoziiert (wenigstens ein Molekül des Clusters ist danach von mindestens einem anderen Molekül weiter als ein gegebener Maximalabstand entfernt) oder die Atome zweier verschiedener Moleküle sich einander stark nähern. Ursache für den Kollaps ist ein Defekt des Potentials; ein Potentialterm divergiert bei Verminderung des Abstandes auf 0. Während des Optimierungslaufes wird daher stets dafür Sorge getragen, daß zwischen Crossover und lokaler Optimierung solche Individuen daraufhin geprüft und entsprechend angepaßt werden. Sind die beiden neuen Individuen erfolgreich lokal optimiert, werden sie als Mitglieder der Interimspopulation eingeordnet. Schlägt andererseits wenigstens eine lokale Optimierung fehl, wird das Crossover in abgewandelter Form wiederholt. Beide Cluster werden entlang einer zufällig orientierten Ebene zerschnitten, die Hälften aneinandergefügt, so daß die Gesamtenergie minimal wird.

Anschließend wird entsprechend der festgelegten Wahrscheinlichkeit der Mutationsoperator auf

beide Individuen angewandt. Eine erfolgreiche lokale Optimierung beider Individuen bewirkt ihre Einordnung in die Interimspopulation. Sollte hier wenigstens eine lokale Optimierung fehlschlagen, kommt nur noch der Mutationsoperator zum Einsatz. Der Erfolg der anschließenden lokalen Optimierung entscheidet erneut über die Einordnung in die Interimspopulation. Falls wenigstens eine lokale Optimierung an dieser Stelle fehlschlägt, werden die beiden ursprünglichen Individuen direkt in die Interimspopulation aufgenommen.

Die auf die genetischen Operationen folgenden lokalen Optimierungen werden mit verschiedener Konvergenzschwelle durchgeführt. Auf das Crossover folgt eine lokale Optimierung mit größerer relativer Konvergenzschwelle von typischerweise 10^{-4} . Sind alle $1/2 n(n+1)$ Paare gebildet, endet die Crossoverphase mit dem Anfügen der unveränderten Eltern an die Interimspopulation. Hierdurch wird garantiert, daß das bisher beste Individuum nicht verloren gehen kann und die Energie während eines Optimierungslaufes monoton fällt. Wird das beste Elternindividuum von keinem Kind unterboten, bleibt es außerdem der Population erhalten, um weitere Nachkommen zu haben und unter Umständen doch noch einen besseren Nachfolger zu erzeugen. Jetzt werden aus dieser Interimspopulation n Individuen für die nächste Generation ausgewählt. Hierbei geht das Auswahlkriterium über eine bloße Fitneßselektion (tournament-selection) nach der geringsten Energie hinaus. Deshalb erfolgt die Selektion unter Einbeziehung eines Nischenkriteriums, das sowohl die geometrische Gestalt der Individuen, deren Energie als auch ihren Status als Mutant oder Nichtmutant berücksichtigt. Nach der Kombination aus Phänotyp-Crossover und Nischenkriterium heißt der Algorithmus allgemein PHENIX (PHEnotype crossover and NICHing).

Erfolgreich angewandt worden ist ein Nischenkriterium zuvor zur globalen Optimierung von Lennard-Jones-Clustern [18]. Wie sich später zeigen wird, können Individuen, deren Sauerstoffgerüst von deutlich unterschiedlicher Gestalt ist, quasi isoenergetisch sein. Durch die Anwendung des Nischenkriterium kann erreicht werden, daß diese quasi isoenergetische Individuen oder auch Individuen mit schlechter Energie ausgewählt werden, wenn ansonsten andere Individuen energetisch besser sind. So kann der Erhalt der geometrischen Vielfalt sichergestellt werden. Mutanten weisen durchaus schlechtere Energien auf als Nichtmutanten. Auch hier würde eine Selektion allein nach der Energie diese Individuen schnell aus der Population entfernen. Durch die Mutationen kann der Suchraum gut exploriert werden. Deshalb schützt das Nischenkriterium auch die Mutanten. Falls hierbei weniger als n Individuen ausgewählt werden sollten, werden die verbleibenden Plätze mit zufällig erzeugten Individuen aufgefüllt. Jedes nun vorliegende Individuum wird einer Orientierungsoptimierung und einer gerichteten Mutation unterworfen, an die sich jeweils eine lokale Optimierung mit kleiner relativer Konvergenzschwelle von 10^{-8} anschließt.

Der genetische Operator zur Orientierungsoptimierung ist seiner Gestalt nach vergleichbar mit dem gesamten genetischen Algorithmus. Zu dem ihm übergebenen Individuum werden n Individuen erzeugt, die sich nur in der Orientierung der Moleküle, nicht jedoch in der Lage der Schwerpunkte voneinander unterscheiden.

Der genetische Operator für gerichtete Mutation projiziert ein dreidimensionales kubisches Gitter auf das Individuum. Alle Moleküle werden nach ihrem Beitrag zu Gesamtenergie sortiert. Nun wird das Molekül mit dem geringsten Beitrag aus dem Cluster entfernt und nacheinander an zufälliger Stelle mit verschiedenen Orientierungen in alle Gitterzellen eingefügt und dann die Gesamtenergie des Clusters berechnet. Sobald eine energetisch bessere Konfiguration gefunden wurde, dient diese als Referenz, bis das ganze Gitter durchsucht ist. Ist dieser Durchlauf erfolglos, folgen vier weitere mit jeweils einem Molekül mehr, das verschoben wird. Sollte auch der fünfte Durchlauf erfolglos sein, beginnt eine zweite Serie von Durchläufen beginnend mit einem

Molekül, wobei jedoch der Cluster jeweils um 10 % in jede Richtung aufgebläht wird. Im Konfigurationsraum liegen mehrere unterschiedlich tiefe Minima mitunter ziemlich dicht beieinander, sie sind aus einander erzeugbar durch die Veränderung des Ortes und/oder der Orientierung eines einzelnen Moleküls. Das Operatorpaar Crossover und Mutation ist wegen seiner umfassenden Änderungen an der Struktur eher weniger geeignet, solche feinen Unterschiede hervorzurufen, es führt eher zufällig in ein Minimum einer solchen Gruppe von Minima. Besser geeignet zur Exploration eines solchen Gebietes des Explorationsraumes sind kleine Veränderungen, die nur wenige Moleküle betreffen. Da überdies nur wenige Möglichkeiten existieren (Mindestabstände) kann die Suche systematisch innerhalb eines Gitters erfolgen. Um den Aufwand zu beschränken, werden nicht alle Moleküle in diese gerichtete Mutation einbezogen, sondern nur eine kleine Anzahl. Vorzugsweise werden sie ausgewählt als diejenigen, deren Anteil an der gesamten Bindungsenergie die geringsten Beiträge liefert. Der Operator ist angelehnt an den in [21] beschriebenen „add-and-etch“-Operator, jedoch kommt er mit einer geringeren Anzahl lokaler Optimierungen aus. Die Anwendung mit der expandierten Clusterstruktur soll es ermöglichen, bereits in der nicht expandierten Struktur vorhandene Hohlräume schneller zu füllen, als es sonst durch Crossover und Mutation geschehen könnte.

Auf diese Weise liegen schließlich jeweils drei Varianten jedes Individuums vor, deren energetisch niedrigste als Elternindividuum für die folgende Generation selektiert wird. Damit ist eine Generation vorüber. Dieses Schema ist unabhängig davon, ob der Programmcode parallelisiert ist oder nicht. Dieser Algorithmus hat seine ebenbürtige Leistungsfähigkeit bei der globalen Geometrieoptimierung von TIP4P-Wasserclustern [22] im Vergleich mit den von Wales und Hodges mit ihrer Basin-Hopping-Methode [11], bereits unter Beweis gestellt. Des weiteren fand er, angepaßt an die neue Problemstellung, in der globalen Geometrieoptimierung von Alkalikation-Mikrohydrationsclustern seine erfolgreiche Anwendung [23].

Eine Parallelisierung des Codes teilt das Programm in zwei Sektionen, die Crossoverphase als die eine und die Sektion mit Orientierungsoptimierung und gerichteter Mutation als Nachbearbeitungsphase. Parallelisierbar sind grundsätzlich alle Berechnungen, die unabhängig voneinander durchgeführt werden können. Der Programmteil des TTM2-F-Potentials zusammen mit seiner Optimierungsroutine mit seiner Länge von einigen Tausend Zeilen blieb unangetastet. Da jedoch die einzelnen lokalen Optimierungen voneinander unabhängig durchführbar sind, ist der Code auf dieser relativ hohen Ebene parallelisiert. Auf diese Weise konnte in [24] erfolgreich ein Master-Slave-Schema basierend auf MPI implementiert werden. Der Masterprozeß hält allein alle Daten und übernimmt die Verteilung der einzelnen lokalen Optimierungen auf die Slaves. Innerhalb des generationsbasierten Algorithmus ergeben sich so zwei Parallelphasen pro Generation, die jeweils durch serielle Programmteile, in denen ausschließlich der Masterprozeß belastet ist, getrennt sind. Als zusätzliche Parallelphase ist noch die Initialisierungsphase anzuführen.

1.2.2 Der asynchrone Algorithmus

Ansatzpunkt für die Entwicklung eines neuen Algorithmus, der einen schnelleren Ablauf garantiert, sind die zwischen den Parallelphasen gelegenen Teile, an deren Ende der Masterprozeß die Aufgaben neu verteilt. Dies sind serielle Engstellen, die als Hemmnis verbleiben, wenn die Parallelisierung sich allein auf das gleichzeitige Durchführen der voneinander unabhängigen lokalen Optimierungen wie im generationsbasierten Algorithmus bezieht. Dabei ist es nicht die vom Master durzuführende Neuverteilung der Aufgaben, sondern vielmehr die Notwendigkeit der Synchronisation aller Prozesse an dieser Stelle, die wertvolle Zeit kostet. Am Ende jeder

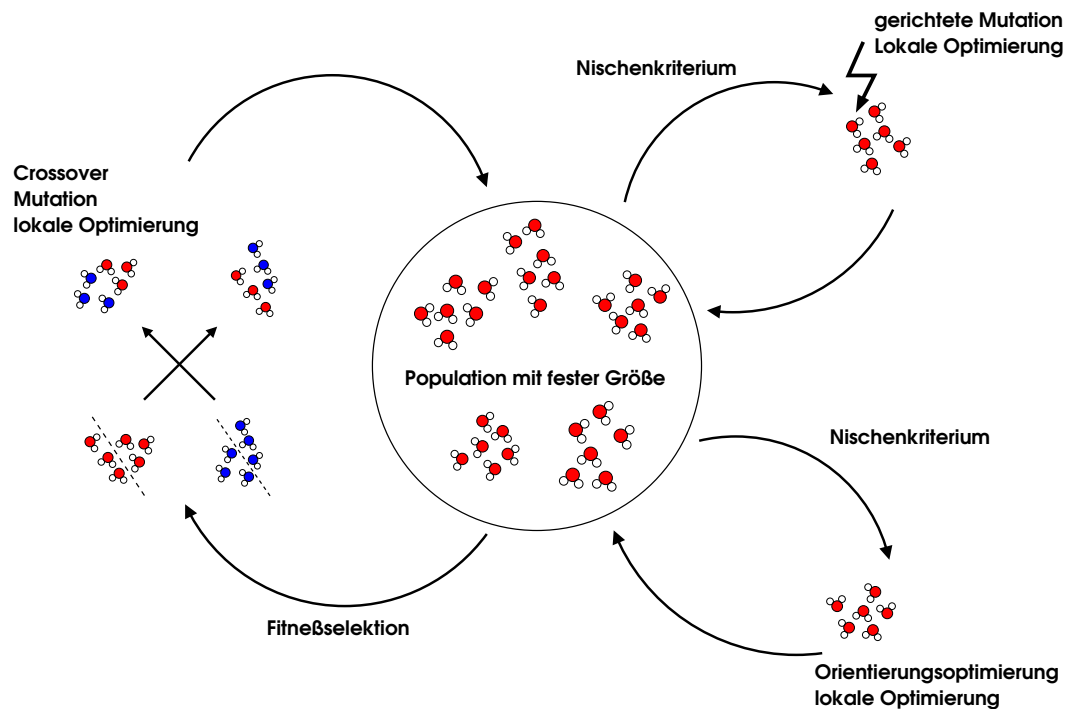


Abbildung 1.2: Prinzip des asynchronen Algorithmus (Variante I) mit Anwendung des Nischenkriteriums zur Auswahl von Individuen für die anschließende genetische Operation.

Parallelphase geben die Slaveprozesse ihre Ergebnisse an den Masterprozeß zurück ohne neue Aufgaben zugeteilt zu bekommen. Da nicht alle Slaveprozesse zur selben Zeit fertig werden, müssen diejenigen umso länger untätig warten, je eher sie ihr Resultat zurückgeben konnten. In der Hebung dieser Ressourcen liegt die Lösung. Zu realisieren war das durch völlige Aufgabe des Generationskonzeptes unter Beibehaltung des Master-Slave-Schemas. Mit anderen Worten, statt die Parallelisierung an den Algorithmus anzupassen, wurde der Algorithmus der Parallelisierung angepaßt. Die genetischen Operatoren wurden unverändert übernommen.

Die zu Beginn der Rechnung vorliegenden Individuen bilden eine Population fester Größe. Alle vorhandenen genetischen Operatoren Crossover mit Mutation, Orientierungsoptimierung und gerichtete Mutation werden während des Optimierungslaufes mit bestimmten Wahrscheinlichkeiten auf Paare bzw. einzelne Individuen angewandt. Deshalb und wegen des damit verbundenen Fortfallens des Generationskonzeptes, soll der neue Algorithmus als asynchron bezeichnet werden. Entsprechen der Situation beim generationsbasierten Algorithmus erfolgt die lokale Optimierung nach einem Crossover mit größerer relativer Konvergenzschwelle und nach Orientierungsoptimierung sowie gerichteter Mutation mit einer kleineren. Um einerseits verschiedene Operationen auf dieselben Individuen anwenden zu können und andererseits die Konstanz der Populationsgröße zu sichern, werden Kopien der Individuen verwendet. Erst bei der Rückgabe der Resultate ändert sich die Population. Als Nebeneffekt entfällt die Notwendigkeit der Speicherung einer quadratisch mit der eigentlichen Population skalierenden Interimgeneration, wie sie beim generationsbasierten Algorithmus als Ergebnis der Menge aller Crossoveroperationen auftrat. Ein Vergleich des asynchronen Algorithmus mit dem Schema nach Holland (Tab.1.2) zeigt eine enge Verwandt-

schaft. Im vorliegenden Fall ist eine Rekombination trotzdem möglich, denn das Crossover zweier Individuen erzeugt zwei Kinder, wodurch die Konstanz der Populationsgröße gewährleistet ist. Bisher war vom Nischenkriterium noch nicht die Rede. Sein Einsatz ist nun auch noch zu berücksichtigen, sorgt es doch vermöge seiner Konstruktion dafür, daß die geometrische Vielfalt bei der Fitneßselektion neben der Energie eine Rolle spielt. Nicht zuletzt damit das Nischenkriterium keine leere oder stets nur dieselbe Auswahl liefert, weil die Population zeitweise zu klein ist, ist eine unveränderliche Populationsgröße sinnvoll. Innerhalb des generationsbasierten Algorithmus erfüllte das Nischenkriterium zusammen mit der Fitneßselektion eine zweiseitige Filterfunktion, die Akzeptanz eines aus der Interimspopulation stammenden Individuums ist gleichbedeutend mit der Auswahl eines Individuums, das Nachkommen haben wird. Mit dem asynchronen Schema gibt es nun eine neue Freiheit, die das Nischenkriterium und die Fitneßselektion betrifft. Einerseits kann die Auswahl von Individuen für eine genetische Operation beeinflusst werden, andererseits bei der Rückgabe der Resultate ein entsprechendes Nischenkriterium mit Fitneßselektion angewandt werden oder aber an beiden Stellen eine entsprechende Auswahl stattfinden. In der Praxis wurde sowohl ein Nischenkriterium mit Fitneßselektion angewandt als auch eine reine Fitneßselektion durchgeführt. Dies ist notwendig, um das Auftreten identischer Individuen zu unterdrücken. Im Extremfall besteht sonst nach einer gewissen Zeit die gesamte Population aus Klonen des besten Individuums, aus dessen Minimum die genetischen Operatoren die Population nicht mehr herauszutreiben vermögen. Auch eine Lösung wie beim generationsbasierten Algorithmus wäre möglich. Sollte die Auswahl nach Anwendung des Nischenkriteriums und der Fitneßselektion nicht ausreichen, werden die fehlenden Individuen durch neue zufällig generierte aufgefüllt. Mithin sind zwei verschiedene Varianten des asynchronen Algorithmus möglich, die sich grundsätzlich in der Anordnung des Nischenkriteriums innerhalb des Gesamtprozesses voneinander unterscheiden.

In der Variante I des asynchronen Algorithmus (Abb. 1.2) werden für ein Crossover zwei Individuen nach einer bloßen Fitneßselektion bereitgestellt. Das Nischenkriterium kommt zum Einsatz bei der Auswahl der Individuen, die einer gerichteten Mutation oder einer Orientierungsoptimierung unterworfen werden sollen. Es wird dabei zunächst eine Kollektion an auswählbaren Individuen bereitgestellt, wobei das energetisch beste immer dabei, die Auswahl mithin nichtleer ist. Im Anschluß wird aus dieser Kollektion via gleichverteilter Zufallszahlen ein Individuum aussortiert, von dem eine Kopie der gewünschten Operation unterworfen wird. Nur die Individuen mit den gewünschten Merkmalen sollen zur Hervorbringung von Nachkommen zugelassen sein. Nach erfolgter Anwendung eines genetischen Operators wird die Energie des Individuums mit der aller Mitglieder der Population verglichen, was einer einfachen Fitneßselektion entspricht. Ist sie von allen vorhandenen verschieden, wird das Individuum an zufälliger Stelle eingefügt, wobei die erste Stelle verboten ist. Auf diese Weise kann das energetisch beste Individuum durch ein besseres ersetzt werden. Umgekehrt wird das energetisch schlechteste Individuum der Population nicht notwendigerweise immer besser, denn die Lebensdauer aller anderen ist prinzipiell endlich: Die Liste mit der gesamten Population ist nach der Energie der Individuen sortiert und wird nach der Rückgabe eines Resultates erneut sortiert. Ist das Resultat besser als das beste Individuum, geht irgendein Individuum verloren nur nicht das beste; es kann ein neues schlechteres Individuum geben, das besser ist als dasjenige zuvor. Falls das Resultat schlechter ist als das bisher schlechteste, geht irgendein Individuum verloren nur nicht das beste. Es gibt nun ein schlechteres Individuum als zuvor. Als dritte Möglichkeit liegt das Resultat zwischen dem besten und dem schlechtesten Individuum. Hierbei geht irgendein Individuum zwischen den beiden Extrema verloren, und das schlechteste Individuum kann durch ein besseres ersetzt

werden. Dadurch soll die Variabilität innerhalb der Population gewährleistet werden.

Umgekehrt kann die Auswahl der Individuen auf einfache Weise, d.h. zufällig oder nach Energie gewichtet, erfolgen, und das Nischenkriterium entscheidet bei der Rückgabe eines Individuums an die Population nach der Anwendung des genetischen Operators darüber, ob dieses akzeptiert wird oder nicht. In der Variante II des asynchronen Algorithmus (Abb. 1.3) ist dies realisiert. Dazu ist die Gesamtpopulation in zwei Subpopulationen unterteilt. Ist n die Gesamtzahl der Individuen, so enthält die kleinere Subpopulation mit $n - m$ Individuen die $n - m$ energetisch besten, und der Rest bildet die größere Subpopulation. Aus der kleineren Subpopulation werden

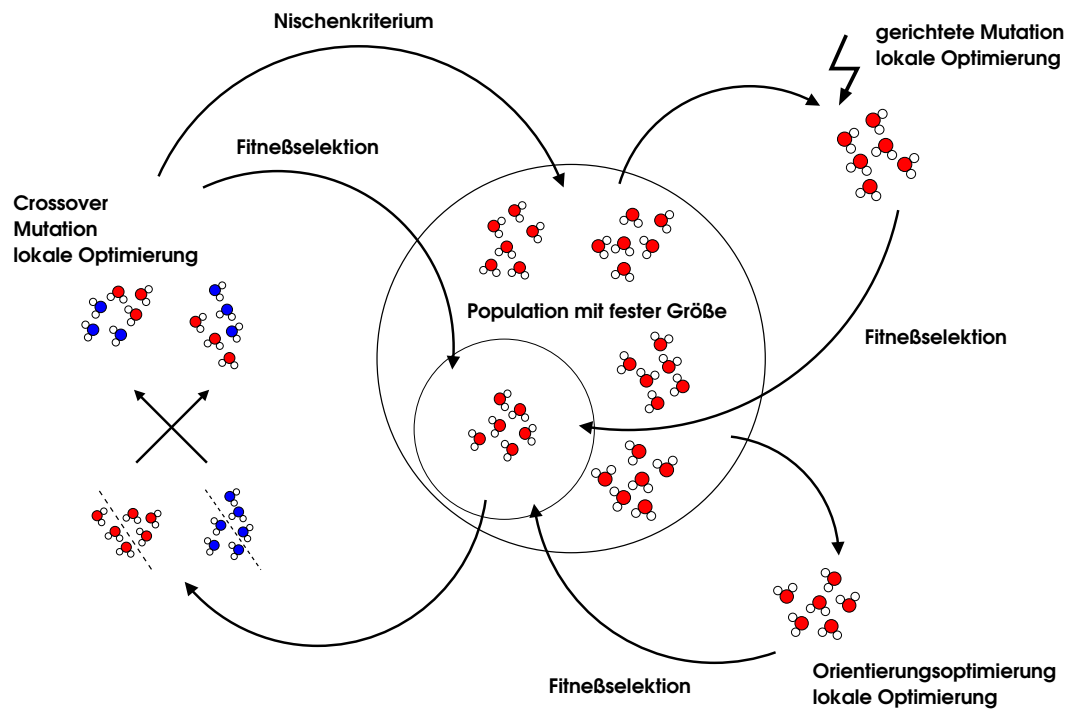


Abbildung 1.3: Prinzip des asynchronen Algorithmus (Variante II) mit Anwendung des Nischenkriteriums bei der Rückgabe von Individuen nach erfolgter genetischer Operation.

zufällig Paare von Individuen für das Crossover ausgewählt. Die größere Subpopulation dient als Reservoir für die gerichtete Mutation und die globale Orientierungsoptimierung. Die Auswahl der Individuen erfolgt hier auch zufällig. Somit findet in beiden Fällen eine unvoreingenommene Fitneßselektion statt. Bei der Rückgabe der Individuen wird zunächst eine reine Fitneßselektion durchgeführt. Jedes als Resultat an den Master zurückgelieferte Individuum wird darauf geprüft, ob die Energie zu einem in der Gesamtpopulation vorhandenen zu ähnlich ist; ist dies der Fall, wird es verworfen. Ist die Energie nun kleiner als die des besten Individuums, wird das schlechteste Individuum der kleineren Subpopulation ersetzt. Damit die Individuen dieser Subpopulation sich nicht zu ähnlich werden, definiert die Energiedifferenz zwischen dem besten Individuum und dem schlechtesten Individuum der kleineren Subpopulation ein Fenster, dessen Breite z.B. 1 % der Energie des besten Individuums entspricht. Traf bisher keiner der Fälle zu, und liegt die Energie des Individuums innerhalb des Fensters, wird ebenfalls das schlechteste Individuum der kleineren Subpopulation ersetzt. Hat das Fenster seine Mindestbreite erreicht,

kann es erst durch eine Verbesserung des besten Individuums wieder geöffnet werden. Falls bis hierher kein Kriterium gegriffen hat, werden nur noch Individuen nach einem Crossover weiter berücksichtigt, alle anderen werden verworfen. Das Nischenkriterium sorgt an dieser Stelle dafür, daß ein Individuum aus der größeren Subpopulation ersetzt werden kann. Gefolgt wird die Prozedur von einer Sortierung der Population nach der Energie. Mehrere Ziele sollen durch diese Kombination aus Fitneßselektion und Nischenkriterium erreicht werden. Jede genetische Operation soll die Möglichkeit haben, das beste Individuum zu ersetzen. Die Migration zwischen den Subpopulationen soll gewährleistet sein. Und die Diversität innerhalb beider Subpopulationen ist zu erhalten, wobei das schlechteste Individuum ebenfalls nicht zwangsweise besser wird. In Anlehnung an die Umgangssprache stellt sich bzgl. der beiden Varianten des asynchronen Algorithmus also die Frage, ob nach dem Nischenkriterium vor dem Nischenkriterium ist, ob also seine Position innerhalb des Algorithmus nur eine Frage der Sichtweise ist oder nicht.

1.2.3 Verwendete Hardware und Vergleichbarkeit

Um beide Algorithmen unter vergleichbaren Bedingungen zu testen, wurden insgesamt zwei globale Optimierungsreihen auf Computern unterschiedlicher Architektur durchgeführt. Zum einen ein Clusterrechner bestehend aus 22 dualen OpteronTM Knoten mit je 2,2 GHz Taktfrequenz unter Verwendung eines PortlandTM Compilers und zum anderen eine SGI altix 3700 mit 128 Itanium 2TM Prozessoren und einer Taktfrequenz von 1,3 GHz und shared memory Architektur. Während die erste Optimierungsserie das TTM2-F-Potential verwendete und auf dem OpteronTM-Cluster auf 5 Knoten mit jeweils beiden Prozessoren eines Knotens durchgeführt wurde, geschah die zweite Serie unter Verwendung des TIP4P-Potentials auf der SGI altix unter Benutzung von 32 Prozessoren.

Der asynchrone Algorithmus gestattet die Anwendung der Operatoren für Crossover, gerichtete Mutation und Orientierungsoptimierung mit zu Programmbeginn festgelegten Wahrscheinlichkeiten. Diese hatten derart gewählt zu werden, daß die mittlere Anzahl der Anwendung der drei Operatoren der entsprechenden Anzahl im generationsbasierten Algorithmus entsprach. Sei n_{geo} die Anzahl der Clustergeometrien, die eine Population bilden, und n_{gener} die Anzahl der Generationen. Mit seiner Unterteilung in zwei Parallelphasen beträgt die Gesamtanzahl der Crossoveroperationen inklusive Selbstcrossover $1/2 (n_{geo} \cdot n_{geo} + n_{geo})$. Während der Nachbearbeitungsphase werden je n_{geo} gerichtete Mutationen und Orientierungsoptimierungen durchgeführt. Sonach ergibt sich eine Gesamtzahl aller Operationen von

$$n_{gener} [1/2 (n_{geo} \cdot n_{geo} + n_{geo}) + 2 n_{geo}]$$

während eines Optimierungslaufes mit dem generationsbasierten Algorithmus. Der neue asynchrone Algorithmus führt nun eine Anzahl von n_{iter} Operationen aus, die mit einer Wahrscheinlichkeit von $p(xover)$, $p(germut)$ und $p(oropt)$ auftreten. Folgende Relationen waren daher zu erfüllen:

$$\begin{aligned} n_{iter} \cdot p(xover) &\approx n_{gener} \cdot 1/2 (n_{geo} \cdot n_{geo} + n_{geo}) \\ n_{iter} \cdot p(germut) &\approx n_{gener} \cdot n_{geo} \\ n_{iter} \cdot p(oropt) &\approx n_{gener} \cdot n_{geo} \end{aligned}$$

Lokale Optimierungen nach den jeweiligen Operationen wurden bei beiden Algorithmen mit denselben Konvergenzschwellen durchgeführt, ein größerer Wert nach dem Crossover und ein kleinerer nach gerichteter Mutation und Orientierungsoptimierung.

1.2.4 Eigenschaften des neuen Algorithmus

Lokale Optimierung unter Verwendung des TTM2-F-Potentials ist äußerst zeitaufwendig und benötigt um den Faktor 20 mehr Zeit als vergleichbare Optimierungsrechnungen, die das TIP4P-Potential verwenden [24]. Hier sind die speziellen Eigenschaften der beiden Potentiale nicht von Interesse, und eine detailliertere Darstellung findet sich weiter unten in 2.

Weil insbesondere das Verhalten des asynchronen Algorithmus im Zusammenspiel mit dem TTM2-F-Potential von Interesse war, wurde im Hinblick auf den nötigen Zeitaufwand für die im folgenden diskutierten Vergleiche mit einer großen relativen Konvergenzschwelle $\epsilon = 10^{-1}$ im Anschluß an die Crossoveroperation und einem kleinen relativen Konvergenzschwelle von $\epsilon = 10^{-8}$ im Anschluß an die gerichtete Mutation und die Orientierungsoptimierung gearbeitet. Der Bereich an Clustergrößen von $n = 4$ bis $n = 30$ wurde damit in jeweils 6 Optimierungsserien abgedeckt. Um praktikable Werte für die Größe der Konvergenzschwelle abschätzen zu können,

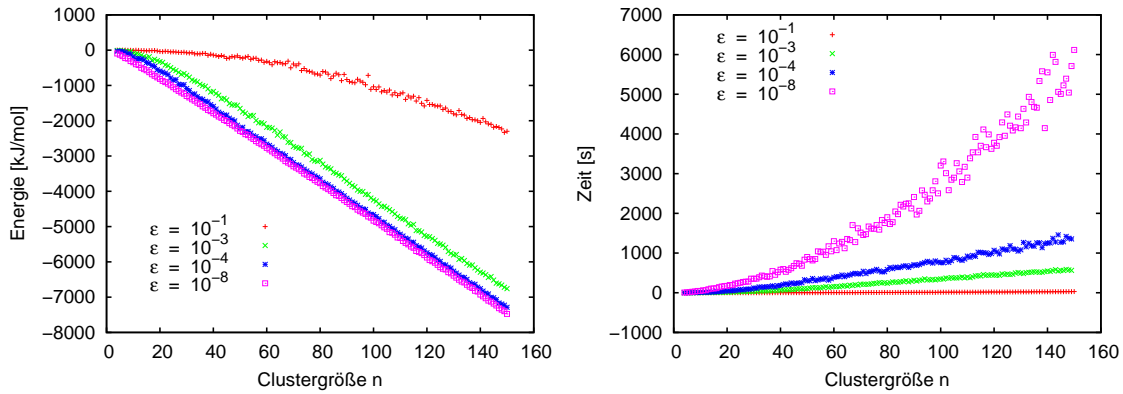


Abbildung 1.4: Links: Mittlere Energie als Funktion der Molekülanzahl von lokal optimierten Zufallsgeometrien. Rechts: Mittlere Dauer der lokalen Optimierung als Funktion der Molekülanzahl von Zufallsgeometrien, jeweils für die Konvergenzschwellen $\epsilon = 10^{-1}$, 10^{-3} , 10^{-4} und $\epsilon = 10^{-8}$.

wurden jeweils 10 Zufallsgeometrien zwischen $n = 4$ und $n = 150$ mit verschiedenen Konvergenzschwellen lokal optimiert. Über die 10 Resultate jeder Clustergröße n wurde dann sowohl die Laufzeit als auch die Energie gemittelt. In Abb. 1.4 sind links die gemittelte Energie und rechts die gemittelte Laufzeit jeweils als Funktion der Clustergröße für relative Konvergenzschwellen von 10^{-1} , 10^{-3} , 10^{-4} und 10^{-8} aufgetragen. Mit kleiner werdender Konvergenzschwelle nimmt die mittlere Energie ab. Bei allen Konvergenzschwellen lassen sich Ausgleichskurven in Gestalt eines Polynoms zweiten Grades finden. Diese genügen den Gleichungen:

$$\begin{aligned} f(x) &:= -0.106987x^2 + 0.164248x + 24.0471 & (\epsilon = 10^{-1}) \\ f(x) &:= -0.0556442x^2 - 40.6584x + 447.834 & (\epsilon = 10^{-3}) \\ f(x) &:= -0.0126709x^2 - 49.316x + 373.315 & (\epsilon = 10^{-4}) \\ f(x) &:= -0.0232618x^2 - 47.1878x + 136.444 & (\epsilon = 10^{-8}) \end{aligned}$$

Das bedeutet, daß kleinere Zufallsgeometrien im Vergleich zu größeren Geometrien von der Optimierungsroutine schlechter optimiert werden. Bei relativen Konvergenzschwellen von 10^{-3} und

geringer ist nur bei kleinen Clustergrößen noch eine Krümmung der Ausgleichskurve wahrnehmbar, der Zusammenhang zwischen der mittleren Energie und der Clustergröße ist quasi linear. Deutlich wird das am Koeffizienten des quadratischen Gliedes des Polynoms, der bei den relativen Konvergenzschwellen 10^{-4} und 10^{-8} eine deutlich weiter geöffnete Parabel bewirkt als bei 10^{-1} . Dies bedeutet umgekehrt, daß die Optimierungsroutine über den gesamten Größenbereich gleich gut arbeitet.

Der Unterschied zwischen der mittleren Energie bei einer Größe der relativen Konvergenzschwelle von 10^{-4} und 10^{-8} ist klein im Vergleich zu den Resultaten mit größerer Konvergenzschwelle. Andererseits nimmt der mittlere zeitliche Aufwand für eine lokale Optimierung mit wachsender Clustergröße zu. Im Falle einer relativen Konvergenzschwelle von 10^{-1} wächst die Zeit für eine lokale Optimierung auf bis zu $\simeq 30$ s an, während eine relative Konvergenzschwelle der Höhe $10^{-4} \simeq 1460$ s für eine lokale Optimierung erforderlich macht. Schließlich sind bei einer relativen Konvergenzschwelle von 10^{-8} bis zu $\simeq 6120$ s nötig. Eine doppelt logarithmische Auftragung liefert Ausgleichsgeraden, die folgenden Gleichungen genügen:

$$f(x) := 2,60775x - 9,63141 \quad (\epsilon = 10^{-1})$$

$$f(x) := 1,97658x - 3,24873 \quad (\epsilon = 10^{-3})$$

$$f(x) := 1,8858x - 1,96016 \quad (\epsilon = 10^{-4})$$

$$f(x) := 1,77028x - 0,216592 \quad (\epsilon = 10^{-8})$$

Folglich wächst der Zeitbedarf für eine einzelne lokale Optimierung mit mehr als der zweiten Potenz der Clustergröße bei einer großen relativen Konvergenzschwelle. Wird die Konvergenzschwelle kleiner, verringert sich der Exponent streng monoton. Den geringsten Wert hat er bei einer relativen Konvergenzschwelle von 10^{-8} . Mit Hilfe dieser Erkenntnis wurden bei Rechnungen, die der Produktion globaler Minima dienten, die relative Konvergenzschwelle für die lokale Optimierung nach einer Crossoveroperation auf 10^{-4} und nach einer gerichteten Mutation und einer globalen Orientierungsoptimierung auf 10^{-8} gesetzt. Bei der großen Anzahl von Crossoveroperationen im Vergleich zu den anderen beiden Operationen überwiegt der Zeitvorteil die Inkaufnahme geringfügig schlechterer Energien. Andererseits ist für den Vergleich zwischen den beiden Algorithmen zwar auch das jeweils erreichbare Minimum aber im wesentlichen die Gesamtlaufzeit des Programms relevant.

1.2.5 Verhalten des asynchronen Algorithmus bei verschiedenen Parametern

Im Anschluß werden die Auswirkungen verschiedener Gesamtlaufzeiten, unterschiedlicher Populationsgröße sowie verschieden großer relativer Konvergenzschwellen bei der lokalen Optimierung auf den asynchronen Algorithmus in seiner Variante I unter Verwendung des TTM2-F-Potentials untersucht.

Einfluß der Gesamtlaufzeit

Entsprechend der stochastischen Natur evolutionärer Algorithmen erhöht eine Verlängerung des Optimierungslaufes nach Generationen/Iterationen die Chance, ein besseres Ergebnis, d.h. hier eine Struktur mit geringerer Energie zu finden. Die Abbildungen 1.5 und 1.6 zeigen einen Vergleich zwischen einer Serie von Optimierungsläufen mit 8800 Iterationen und einer Serie von Läufen mit der doppelten Länge von 17600 Iterationen. Bei einer Populationsgröße von 60 Individuen betrug die relative Konvergenzschwelle nach dem Crossover 10^{-1} und folgend auf die gerichtete Mutation und die Orientierungsoptimierung 10^{-8} . Die Anzahl der Gitterzellen zur gerichteten Mutation betrug 15^3 und die Orientierungsoptimierung beruhte auf einer Population von 10 Individuen über eine Länge von 10 Generationen. Angewandt wurden die genetischen Operatoren mit den Wahrscheinlichkeiten $p(\text{xover}) = 0,95$ und $p(\text{oropt}) = p(\text{germut}) = 0,025$. Im direkten Vergleich entsprechend Abb. 1.5 sind die Endenergien aller Optimierungsläufe dieser Serie als Funktion der Clustergröße aufgetragen. Daß die Resultate bei jeder einzelnen Clustergröße streuen ist erkennbar, aber die Streuung ist zu klein, um bei dieser Auftragung eine fundierte Aussage zu ermöglichen. Um die Unterschiedlichkeit der Resultate dennoch sichtbar zu machen, wird hier und im Anschluß die Darstellungsweise gemäß Abb. 1.6 verwendet: Dazu wurde zunächst für jede Clustergröße das arithmetische Mittel der Energien aller Optimierungsläufe berechnet. Die jeweiligen Standardabweichungen definieren die Länge der Fehlerbalken. Dargestellt wird nun die Differenz der Mittelwerte zusammen mit den Standardabweichungen.

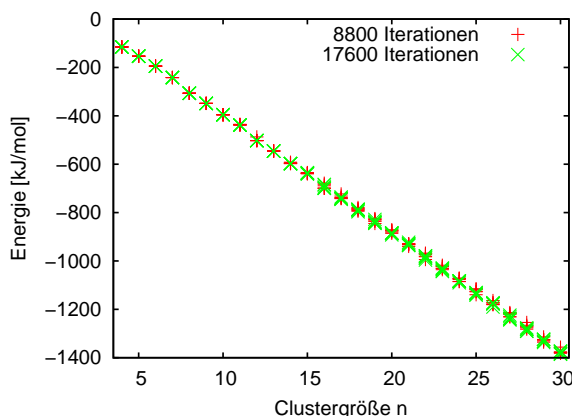


Abbildung 1.5: Energie in kJ/mol als Funktion der Clustergröße n für eine Länge des Optimierungslaufes von 8800 und 17600 Iterationen unter Verwendung des asynchronen Algorithmus mit dem TTM2-F-Potential.

Wie in Abb. 1.6 zu erkennen ist, besteht bis zu einer Clustergröße von $n = 10$ kein Unterschied in der besten Energie zum Ende des Optimierungslaufes unabhängig von der Anzahl der Iteratio-

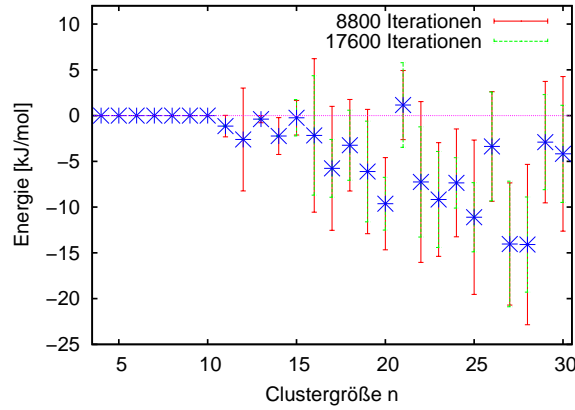


Abbildung 1.6: Differenzen der gemittelten Energie in kJ/mol als Funktion der Clustergröße n für eine Länge des Optimierungslaufes von 8800 und 17600 Iterationen unter Verwendung des asynchronen Algorithmus mit dem TTM2-F-Potential.

nen, die Standardabweichung verschwindet. Bei Clustergrößen von $n \geq 11$ ist mit der Ausnahme von $n = 21$ die mittlere beste Energie niedriger, wenn die Zahl der Iterationen 17600 beträgt. Mit wachsendem n wird zudem die Differenz zwischen den gemittelten Energien beider Optimierungsserien größer. Jenseits von $n = 10$ Molekülen zeigt sich die zu den Läufen mit einer Dauer von 8800 Iterationen in der überwiegenden Zahl der Fälle eine größere Standardabweichung als bei den Läufen derselben Clustergröße aber 17600 Iterationen.

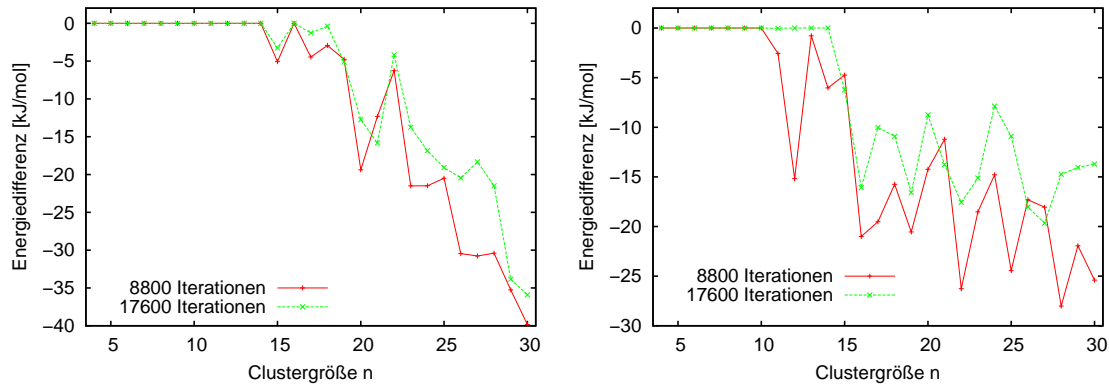


Abbildung 1.7: Links: Energiedifferenz zum globalen Minimum in kJ/mol als Funktion der Clustergröße n für zwei Längen der Optimierungsläufe unter Verwendung des asynchronen Algorithmus mit dem TTM2-F-Potential. Rechts: Energiedifferenz zwischen dem besten und schlechtesten Resultat in kJ/mol als Funktion der Clustergröße n für zwei Längen der Optimierungsläufe unter Verwendung des asynchronen Algorithmus mit dem TTM2-F-Potential.

Die Betrachtungsweise gemäß Abb. 1.7 ist geeignet, ohne daß den Werten eine Mittelung vorausgegangen ist, absolute Aussagen über das Erreichen oder Verfehlen des globalen Minimums zu erlangen und beste und schlechteste Resultate derselben Clustergröße zu vergleichen. Zwi-

schen $n = 4$ und $n = 14$ sowie für $n = 16$ verbessert eine größere Dauer des Optimierungslaufes das Ergebnis nicht; mindestens einer von sechs Läufen konvergiert gegen das globale Minimum (Abb. 1.7 links). Unter Einbeziehung von (Abb. 1.7 rechts) ist zu erkennen, daß eine Ausdehnung auf 17600 Iterationen tatsächlich auch die Konvergenz zum globalen Minimum zwischen $n = 11$ und $n = 14$ in allen sechs Läufen bewirkt, das galt nach 8800 Iterationen nur bis $n = 10$. Bei allen anderen Clustergrößen wird auch durch eine verlängerte Laufzeit das globale Minimum nicht erreicht, doch ist das Resultat des besten Optimierungslaufes nur im Falle von $n = 19$ und $n = 21$ bei einer Dauer von 8800 Iterationen näher am globalen Minimum, sonst ist dies mit 17600 Iterationen der Fall. Als von der Dauer der Optimierungsläufe unabhängig ist eine generelle Zunahme des Abstandes zwischen dem Resultat des besten Laufs und dem globalen Minimum mit wachsender Clustergröße n zu sehen. Es ist anzumerken, daß beide Algorithmen ihrer Natur nach auf der Ebene der globalen Optimierung stochastisch arbeiten (Crossover und Mutationen basieren auf Zufallszahlen); zusätzlich kommt beim asynchronen Algorithmus noch hinzu, daß die Anwendung der genetischen Operatoren ebenfalls mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit erfolgt, mithin ebenfalls von Zufallszahlen abhängt. Somit entspricht das Auftreten streuender Resultate bei verschiedenen Optimierungsläufen derselben Clustergröße n qualitativ den Erwartungen.

Auch was die Differenz zwischen dem besten und dem Optimierungslauf betrifft, wird die Intuition bestätigt (Abb. 1.7 rechts): Nach einer größeren Anzahl von Iterationen ist der Unterschied in der Regel kleiner, und nur bei $n = 15, 21, 26$ und $n = 27$ ist die Differenz zwischen dem besten und dem schlechtesten Lauf nach 8800 geringer als nach 17600 Iterationen. Ein Zweites Merkmal, daß in der Auftragung gemäß Abb. 1.6 so nicht sichtbar wird, ist der Trend einer Vergrößerung des Abstandes zwischen dem Resultat des besten und schlechtesten Laufs mit wachsender Clustergröße. Dieser ist unabhängig von der Anzahl der Iterationen.

Laufzeit und evolutionärer Fortschritt

Der Vergleich der Laufzeit bis zum Erreichen einer bestimmten Energie gestattet nur einen Vergleich der Geschwindigkeit verschiedener Algorithmen, nicht jedoch eine Aussage über den Weg dorthin. Die Auftragung der besten Energie als Funktion der Zeit bzw. der Iteration ist ein Maß für den evolutionären Fortschritt eines Optimierungslaufes [25–28]. Der Abfall der Energie als Funktion der Zahl der Iterationen erfolgt exponentiell. Abb. 1.8 zeigt den evolutionären Fortschritt von sechs Optimierungsläufen mit dem asynchronen Algorithmus unter Verwendung des TIP4P-Potentials mit 20000 Iterationen bei einer Clustergröße von $n = 17$. Sehr schön ist das exponentielle Abnehmen der Energie zu erkennen, der Fit gehorcht der Funktion $f(x) := 55 \cdot \exp(0,0009 - x) - 721$. Das exponentielle Verhalten bedeutet für die Optimierungen, daß die erreichbaren Fortschritte sich zu Beginn eines Laufes relativ schnell einstellen. Weitere Fortschritte entlang des mit der Iterationsanzahl asymptotisch verlaufenden Astes der Exponentialfunktion geschehen dagegen nur langsam. Besonders bei größeren Clustern wird deutlich werden, daß verschiedene Optimierungsläufe bei derselben Clustergröße durchaus den zuvor beschriebenen asymptotischen Bereich erreichen, jedoch sich dabei in verschiedenen lokalen Minima befinden. Es gibt somit zwei Ziele, die aufgrund dieses Verhaltens schwer zu erreichen sind. Zunächst ist dies das Verringern der Streuung der Resultate verschiedener Optimierungsläufe bei gegebener Clustergröße n . Dann ist es das Erreichen des globalen Minimums. Im benannten Bereich der Fortschrittsfunktion ist dies besonders im Hinblick auf die etwa quadratische Skalierung der Dauer einer lokalen Optimierung mit der Clustergröße mit Zunahme ebendieser Größe

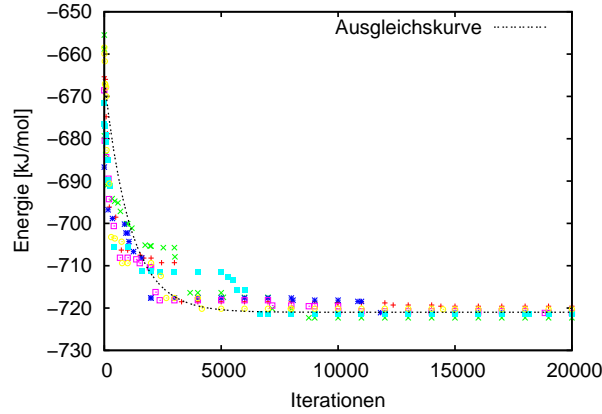


Abbildung 1.8: Evolutionärer Fortschritt: Energie als Funktion der Zahl der Iterationen und angepaßte Exponentialfunktion.

nur unter Einsatz langer Laufzeiten oder entsprechender Hardware zu erreichen.

In den Abbildungen 1.9, 1.10 und 1.11 ist mit der Auftragung der Energie des besten Individuums als Funktion der Anzahl der Iterationen der evolutionäre Fortschritt bis zu einer Dauer der Optimierung von 8800 bzw. 17600 Iterationen zu sehen. Es ist zu erkennen, daß mit zunehmender Clustergröße das Ergebnis weiter vom Wert für das globale Minimum entfernt liegt. Bei $n = 14$ sind nach 17600 Iterationen alle Optimierungsläufe gegen das globale Minimum von $-597,596$ kJ/mol konvergiert (Abb. 2.5, S. 81). Nach 8800 Iterationen erreicht nur einer von sechs Läufen das globale Minimum, und der schlechteste Lauf ergibt noch ein Resultat, das $6,028$ kJ/mol darüber liegt.

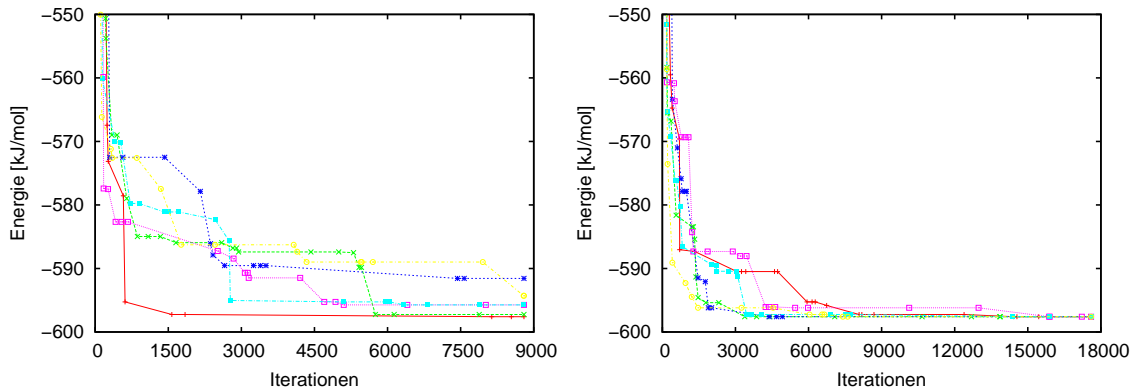


Abbildung 1.9: Evolutionärer Fortschritt: Energie als Funktion der Iteration für die Clustergröße $n = 14$, links 8800 Iterationen, rechts 17600 Iterationen unter Verwendung des asynchronen Algorithmus mit dem TTM2-F-Potential.

Erreicht der asynchrone Algorithmus innerhalb der ersten 8800 Iterationen stets das globale Minimum bis zu einer Clustergröße von $n = 10$, zeigt ein Blick auf den evolutionären Fortschritt (Abb. 1.9), daß jenseits von 8800 Iterationen weitere Verbesserungen der Clusterenergie entspre-

chend dem exponentiellen Verhalten erfolgen. Abb.1.9 zeigt den evolutionären Fortschritt bei einer Clustergröße von $n = 14$. Exemplarisch für die Situation jenseits von $n = 14$ erkennt man auf den Abbildungen 1.10 und 1.11 eine geringere Differenz zwischen dem besten und dem schlechtesten Optimierungslauf nach 17600 Iterationen, andererseits reicht diese Dauer nicht mehr hin, um in allen Läufen gegen dasselbe tiefliegende lokale Minimum respektive das globale Minimum zu konvergieren.

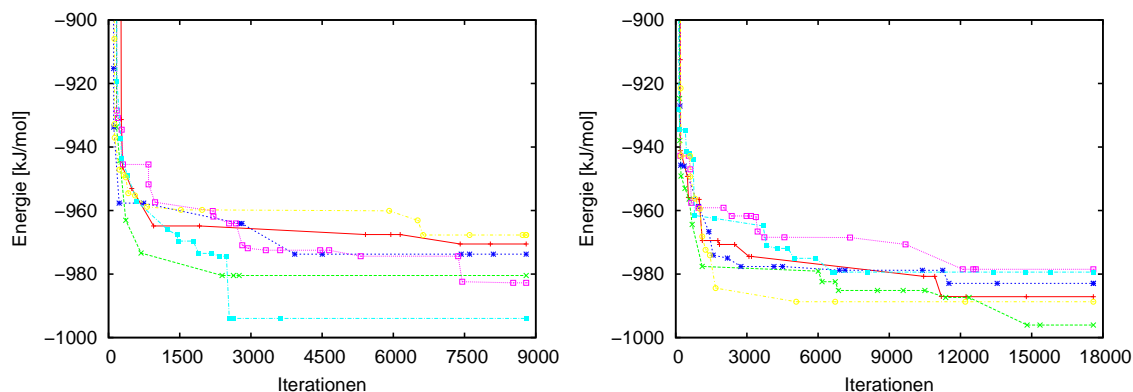


Abbildung 1.10: Evolutionärer Fortschritt: Energie als Funktion der Iteration für die Clustergröße $n = 22$, links 8800 Iterationen, rechts 17600 Iterationen unter Verwendung des asynchronen Algorithmus mit dem TTM2-F-Potential.

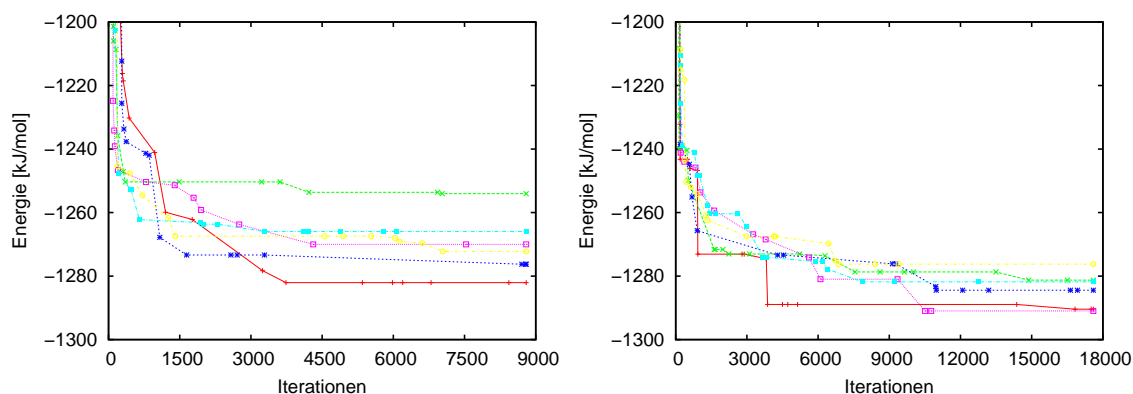


Abbildung 1.11: Evolutionärer Fortschritt: Energie als Funktion der Iteration für die Clustergröße $n = 28$, links 8800 Iterationen, rechts 17600 Iterationen unter Verwendung des asynchronen Algorithmus mit dem TTM2-F-Potential.

Weder nach 8800 noch nach 17600 Iterationen gelangt ein Optimierungslauf zum globalen Minimum des 22mers mit $-1000,223$ kJ/mol (Abb. 2.8, S. 84). Die Differenz zwischen dem Ergebnis des besten und dem des schlechtesten Laufs ist nach 17600 deutlich geringer als nach nur 8800 Iterationen. Für 8800 Iterationen findet man einen Wert von $-967,701$ kJ/mol beim schlechtesten und $-993,964$ kJ/mol beim besten Optimierungslauf, was einer Differenz von $26,263$ kJ/mol ent-

spricht. Im Vergleich dazu sieht man nach 17600 Iterationen ein Resultat von $-978,486$ kJ/mol am Ende des schlechtesten und $-996,058$ kJ/mol am Ende des besten Laufs, entsprechend einer Differenz von $17,571$ kJ/mol. Dem globalen Minimum am nächsten kommt der beste Lauf mit 17600 Iterationen.

Noch weiter entfernt zum globalen Minimum stellt sich die Situation bei $n = 28$ dar. Das globale Minimum ist bei $-1312,468$ kJ/mol gelegen (Abb. 2.10, S. 87). Wie bereits beim 22mer erreicht kein Optimierungslauf unabhängig von seiner Dauer das globale Minimum, doch nähert sich der beste Lauf nach 17600 Iterationen am dichtesten daran. Auch die Differenzen zwischen dem besten und schlechtesten Lauf verhalten sich wie zuvor beim 22mer. Nach 8800 Iterationen ist das schlechteste Resultat $-1254,047$ kJ/mol und das beste $-1282,062$ kJ/mol, was eine Differenz von $28,015$ kJ/mol bedeutet. Für die doppelt so langen Optimierungsläufe erhält man $-1276,228$ kJ/mol als schlechtesten und $-1290,969$ kJ/mol als besten Wert, mithin eine Differenz von $14,741$ kJ/mol.

Einfluß verschiedener Populationsgrößen

Im Gegensatz zum generationsbasierten Algorithmus ist die Größe der Population strikt unveränderlich, das periodische Aufblähen der Population um die Interimsergebnisse des Crossover des generationsbasierten Algorithmus erfolgt hier nicht. Aber es ist zu erwarten, daß eine größere Population auch eine umfangreichere Abdeckung des Suchraumes bewirkt. Zur Untersuchung dieser Frage sollen Vergleichsläufe mit dem TTM2-F-Potential herangezogen werden, die alle eine Länge von 8800 Iterationen aufweisen. Als relative Konvergenzschwelle für die auf das Crossover folgende lokale Optimierung wurde 10^{-1} und für die auf die Orientierungsoptimierung und die gerichtete Mutation folgende lokale Optimierung 10^{-8} gewählt. Während der Orientierungsoptimierung wurde jeweils eine Population von 10 Individuen erzeugt, und die Optimierung über 10 Generationen durchgeführt. Schließlich war das Gitter für die gerichtete Mutation auf 15^3 Zellen eingestellt. Mit den Wahrscheinlichkeiten $p(\text{xover}) = 0,95$ sowie $p(\text{oropt}) = p(\text{germut}) = 0,025$ erfolgten Rechnungen bei verschiedener Populationsgröße $n_{\text{geo}} = 30, 60$ und 120 .

Der generationsbasierte Algorithmus gestattet Crossover zwischen allen Paaren von Individuen der Population inklusive Selbstcrossover, weshalb die Anzahl der Punkte auf der Potentialenergiehyperfläche, die erreicht werden kann, quadratisch mit der Populationsgröße skaliert. Auf die Crossoverphase folgend werden alle neuen Cluster der Selektion unterworfen. Der asynchrone Algorithmus erlaubt ebenfalls allen Clusterpaaren das Ziel des Crossoveroperators zu werden, jedoch stellt er nicht sicher, ob die daraus resultierenden Individuen lange genug leben, um möglicherweise selektiert zu werden. Somit erhöht eine größere Population die Wahrscheinlichkeit, lange genug zu überleben, weshalb sich die Frage stellt, welche Populationsgröße in der Praxis besonders im Vergleich zu den für den generationsbasierten Algorithmus üblichen Werten sinnvoll ist. Der Übergang der Populationsgröße von 30 auf 60 Individuen läßt die mittlere Endenergie unverändert bis zu einer Clustergröße von $n = 10$ (Abb. 1.12). Jenseits von $n = 10$ ist in mehreren Fällen die gemittelte Endenergie bei einer Populationsgröße von 60 Individuen etwas niedriger als bei 30 Individuen. Außer bei den Clustergrößen $n = 20$ und $n = 28$ liegt die Null innerhalb der Standardabweichung. Mithin ist hier keine signifikante Verbesserung erkennbar. Eine weitere Steigerung der Populationsgröße von 60 auf 120 Individuen führt auf eine ähnliche Situation. Bis zu einer Clustergröße von $n = 10$ bleibt die gemittelte Endenergie wieder unverändert. Zwischen $n = 11$ und $n = 30$ ist die Differenz der gemittelten Endenergie 12 Mal

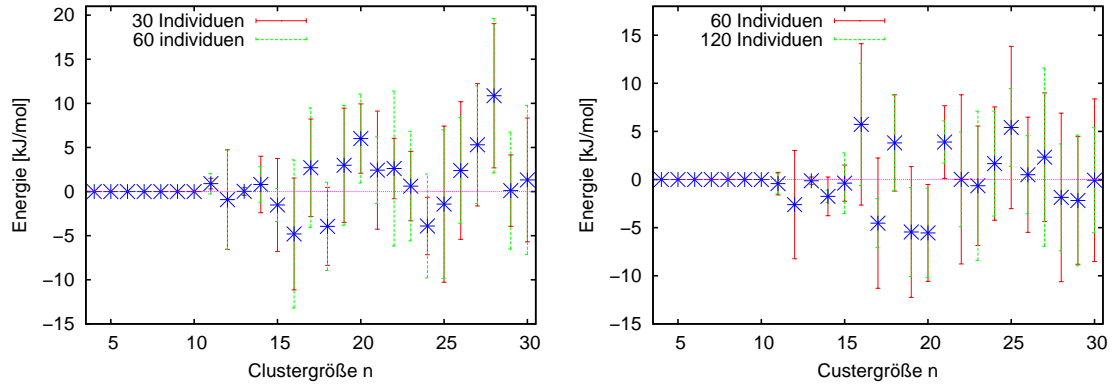


Abbildung 1.12: Differenzen der gemittelten Energie in kJ/mol als Funktion der Clustergröße n unter Verwendung des asynchronen Algorithmus mit dem TTM2-F-Potential. Links: Differenzen für $n_{\text{geo}} = 60$ und 30, rechts: Differenzen für $n_{\text{geo}} = 120$ und 60.

kleiner und 8 Mal größer als Null. Bis auf $n = 20$ und $n = 21$ befindet sich die Null stets innerhalb der Standardabweichung. Verschiedene Populationsgrößen könnten noch unterschiedlich große Streuungen um den Mittelwert bedingen. Bei Übergang von $n_{\text{geo}} = 30$ zu $n_{\text{geo}} = 60$ Individuen ist ein kleines Ungleichgewicht zu verzeichnen, die Streuung der Resultate ist bei $n_{\text{geo}} = 30$ Individuen in 8 Fällen größer als bei $n_{\text{geo}} = 60$ Individuen. Vergleicht man die Streuungen zwischen den Läufen mit $n_{\text{geo}} = 60$ und $n_{\text{geo}} = 120$ Individuen, liegen sie gleichauf, denn in jeweils 10 Fällen ist die Streuung bei $n_{\text{geo}} = 60$ Individuen größer als die bei $n_{\text{geo}} = 120$. Um dennoch einen eventuellen Trend zu identifizieren, lassen sich die Differenzen der Resultate zum globalen Minimum derselben Clustergröße sowie die Differenzen zwischen dem besten und dem schlechtesten Lauf betrachten.

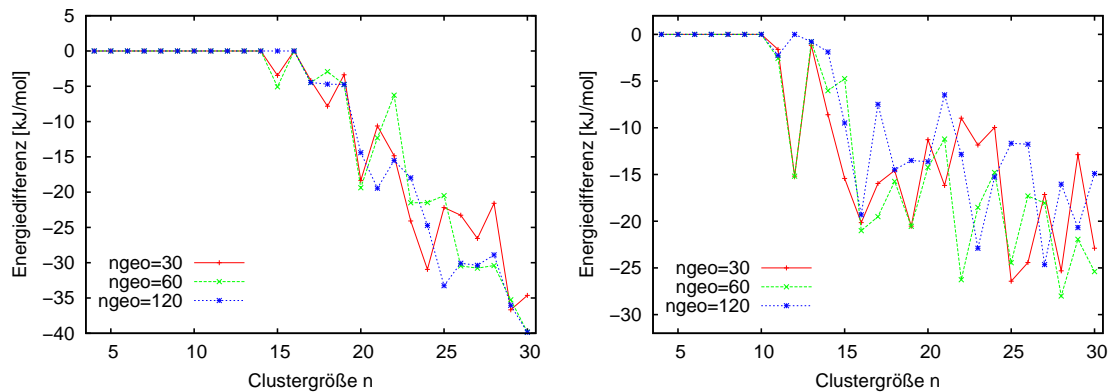


Abbildung 1.13: Links: Energiedifferenz des besten Laufs zum globalen Minimum in kJ/mol als Funktion der Clustergröße n unter Verwendung des asynchronen Algorithmus mit dem TTM2-F-Potential für drei Populationsgrößen n_{geo} . Rechts: Energiedifferenz zwischen dem besten und schlechtesten Resultat in kJ/mol als Funktion der Clustergröße n unter Verwendung des asynchronen Algorithmus mit dem TTM2-F-Potential für drei Populationsgrößen n_{geo} .

Unabhängig von der Populationsgröße konnte zwischen $n = 4$ und $n = 14$ sowie für $n = 16$ mindestens in einem von sechs Läufen das globale Minimum erreicht werden (Abb. 1.13 links), bei den anderen Clustergrößen war dies nicht der Fall. Allgemein zeigt sich weiterhin ein im Vergleich mit dem globalen Minimum immer schlechter werdendes Resultat mit zunehmender Clustergröße. Bis zu einer Größe von $n = 10$ liefern alle Optimierungsläufe das globale Minimum (Abb. 1.13 rechts). Oberhalb von $n = 10$ ist das nicht mehr der Fall, und der Unterschied zwischen dem Resultat des jeweils besten und schlechtesten Simulationslaufes wird mit wachsendem n größer.

Vergleicht man die Resultate des jeweils besten Optimierungslaufes mit den Energien der globalen Minima einerseits (Abb. 1.13 links) und die Differenzen zwischen dem besten und schlechtesten Lauf bei jeder Clustergröße (Abb. 1.13 rechts), zeichnet sich ebenfalls kein Muster ab. Überraschenderweise beeinflusst die Populationsgröße das Endergebnis nicht maßgeblich, denn im Vergleich zur Größe der Interimpopulation mit $n_{geo}^2 = 900$ Individuen, wie sie der generationsbasierte Algorithmus bei einer Populationsgröße von $n_{geo} = 30$ hervorbringt, sind die hier vorgelegten Populationsgrößen deutlich geringer. In der Praxis hat sich eine Populationsgröße von $n = 80$ für den asynchronen Algorithmus bewährt.

Einfluß der Größe der Konvergenzschwelle bei der lokalen Optimierung

In der Regel bewirkt eine kleinere Konvergenzschwelle bei der lokalen Optimierung ein besseres Ergebnis, d.h. eine niedrigere Energie. Die Anzahl der lokalen Optimierungen mit kleinerer Konvergenzschwelle im generationsbasierten Algorithmus ist gekoppelt an die Anzahl der Operationen während der Nachbearbeitungsphase (gerichtete Mutation, Orientierungsoptimierung), sodaß deren Gesamtanzahl während eines Optimierungslaufes durch $2 \cdot n_{geo} \cdot n_{gener}$ gegeben ist. Demgegenüber erlaubt der asynchrone Algorithmus eine Anzahl solcher Operationen mit lokaler Optimierung bei kleinerer Konvergenzschwelle als beliebigen Bruchteil aller Iterationen. Bei festgehaltener Populationsgröße $n_{geo} = 60$ erfolgten Rechnungen mit den Wahrscheinlichkeiten für Crossover, Orientierungsoptimierung und gerichteter Mutation von $p(xover) = 0,95, p(oro) = p(germut) = 0,025, p(xover) = 0,90, p(oro) = p(germut) = 0,5$ und $p(xover) = 0,85, p(oro) = p(germut) = 0,75$. Das bedeutet 440, 880 bzw. 1320 lokale Optimierungen mit kleinerer Konvergenzschwelle.

Der Übergang von $p(xover) = 0,95$ zu $p(xover) = 0,90$ läßt die gemittelte Endenergie für Clustergrößen bis $n = 10$ unverändert (Abb. 1.14). Zwischen $n = 11$ und $n = 30$ sind einerseits alle Energien bei $p(xover) = 0,90$ kleiner als mit $p(xover) = 0,95$, andererseits wächst die Differenz noch mit zunehmendem n . Zumal die Null in zehn Fällen noch ganz oberhalb der Standardabweichung liegt, bedeutet eine geringere Anzahl von Crossoveroperationen zugunsten einer größeren Anzahl von gerichteten Mutation und Orientierungsoptimierung im Verein mit lokaler Optimierung bei kleiner Konvergenzschwelle ein besseres Ergebnis. Eine weitere Verminderung der Crossoverwahrscheinlichkeit von $p(xover) = 0,90$ auf $p(xover) = 0,85$ bedeutet keine weitere signifikante Verbesserung. Nun ist bis zu einer Clustergröße von $n = 12$ keine Differenz der gemittelten Endenergie zu konstatieren. Bei den Clustergrößen zwischen $n = 13$ und $n = 30$ überwiegen zwar geringere Energiedifferenzen, doch bis auf den Fall $n = 16$ befindet sich die Null innerhalb der Standardabweichung. Ein eindeutiger Trend ist hier nicht vorhanden. Der Vergleich der jeweils besten Optimierungsläufe als Funktion der Clustergröße zeigt ebenfalls in der überwiegenden Zahl der Größen bei einer $p(xover) = 0,95$ eine größere Differenz zum globalen Minimum als bei den anderen $p(xover)$. Auch wenn man die Differenz zwischen dem besten

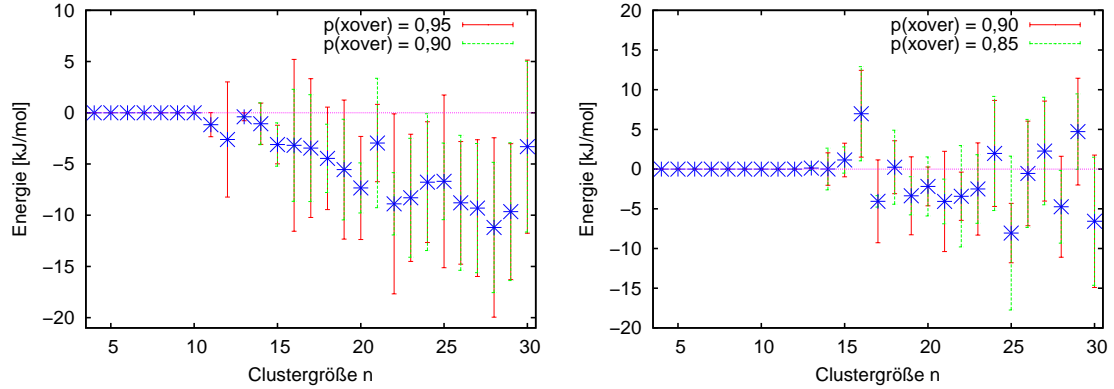


Abbildung 1.14: Differenzen der gemittelten Energie in kJ/mol als Funktion der Clustergröße unter Verwendung des asynchronen Algorithmus mit dem TTM2-F-Potential. Links: Differenzen für $p(\text{xover}) = 0,90$ und $0,95$, rechts: Differenzen für $p(\text{xover}) = 0,85$ und $0,90$.

und schlechtesten Optimierungslauf als Funktion der Clustergröße heranzieht, ist die Spanne für $p(\text{xover}) = 0,95$ in der meisten Zahl der Größen größer als bei den anderen $p(\text{xover})$.

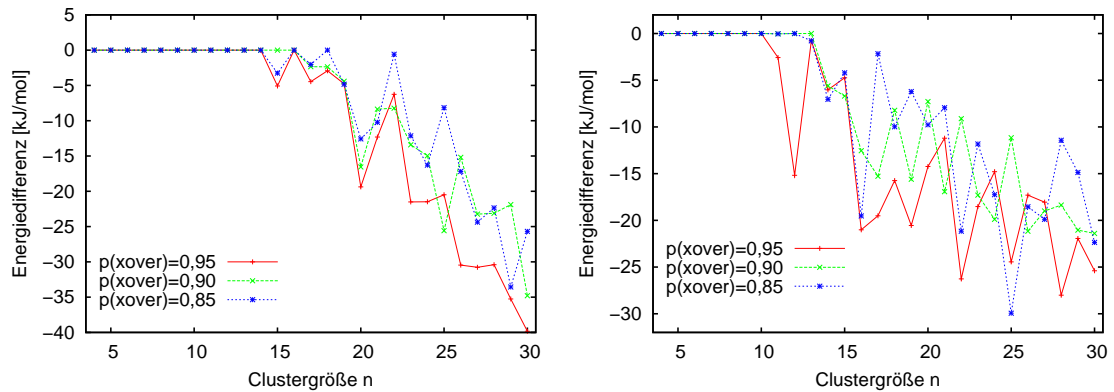


Abbildung 1.15: Links: Energiedifferenz zum globalen Minimum in kJ/mol als Funktion der Clustergröße n unter Verwendung des asynchronen Algorithmus mit dem TTM2-F-Potential für drei Wahrscheinlichkeiten $p(\text{xover})$. Rechts: Energiedifferenz zwischen dem besten und schlechtesten Resultat in kJ/mol als Funktion der Clustergröße n unter Verwendung des asynchronen Algorithmus mit dem TTM2-F-Potential für drei Wahrscheinlichkeiten $p(\text{xover})$.

Der Vergleich der Resultate des jeweils besten Optimierungslaufes mit den Energien der globalen Minima einerseits (Abb. 1.15 links) und die Differenzen zwischen dem besten und schlechtesten Lauf bei jeder Clustergröße (Abb. 1.15 rechts) andererseits ergibt für eine große Wahrscheinlichkeit $p(\text{xover}) = 0,95$ relativ schlechtere Ergebnisse als in den beiden Fällen mit kleinerer Wahrscheinlichkeit. Zwischen den Resultaten mit einer Wahrscheinlichkeit von $p(\text{xover}) = 0,90$ und $p(\text{xover}) = 0,85$ läßt sich kein signifikanter Unterschied erkennen. Zusammenfassend zeigt sich bei der vom generationsbasierten Algorithmus übernommenen Kopplung zwischen Crosso-

ver und lokaler Optimierung mit großer Konvergenzschwelle einerseits und gerichteter Mutation und Orientierungsoptimierung zusammen mit lokaler Optimierung bei kleiner Konvergenzschwelle andererseits die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der einen oder anderen Operation als Parameter mit Einfluß auf das Ergebnis.

In den Optimierungsläufen, die zur Gewinnung der globalen Minimalstrukturen dienten, wurde stets mit einer relativen Konvergenzschwelle von 10^{-4} in der lokalen Optimierung nach den Crossoveroperationen gearbeitet. An dieser Stelle wäre es möglich, daß bei Verwendung desselben Wertes der beschriebene Effekt weniger deutlich erkennbar wäre, da lokale Optimierungen mit dieser relativen Konvergenzschwelle deutlich bessere Resultate liefern als mit angewandten Wert von 10^{-1} (Abb. 1.4 links). Wegen der Kopplung der jeweiligen Konvergenzschwelle an einen genetischen Operator ist an dieser Stelle nicht einzuschätzen, ob sich die Wahrscheinlichkeiten für die Anwendung eines genetischen Operators nutzen lassen, um einen gezielten Einfluß auf die Optimierungsläufe nehmen zu können. Eine größere Wahrscheinlichkeit $p(\text{xover})$ wirkt sich verkürzend auf die Dauer eines Optimierungslaufes aus, denn das zahlenmäßige Mehr an lokalen Optimierungen mit großer Konvergenzschwelle geht zu Lasten der zeitintensiven lokalen Optimierungen mit kleiner Konvergenzschwelle (Abb. 1.4 rechts), doch könnte das durch eine kleinere relative Konvergenzschwelle von 10^{-4} in der lokalen Optimierung nach dem Crossover überkompensiert werden.

1.3 Vergleich zwischen beiden Algorithmen

1.3.1 Verwendetes Potential: TTM2-F

Nun bleibt als Frage offen, ob zum einen verschiedene Läufe bei derselben Clustergröße unter Verwendung unterschiedlicher Algorithmen gegen identische Minima konvergieren, ob das Konvergenzverhalten algorithmusspezifische Merkmale aufweist und ob das globale Minimum getroffen wird. Zum Vergleich werden Optimierungsläufe betrachtet, die mit folgenden Parametern gestartet wurden. Der generationsbasierte Algorithmus lief jeweils über 20 Generationen mit einer Populationsgröße von 20 Individuen. Für den asynchronen Algorithmus in seiner Variante I ergaben sich somit 5000 Iterationen, wobei die genetischen Operationen mit den Wahrscheinlichkeiten $p(\text{xover}) = 0,84$, $p(\text{oropt}) = p(\text{germut}) = 0,08$ zur Anwendung kamen. Als Größe der Population wurden 60 Individuen bestimmt. Identisch für beide Algorithmen waren die anderen Parameter: Konvergenzschwellen nach dem Crossover (10^{-1}) sowie nach der gerichteten Mutation und der Orientierungsoptimierung (10^{-8}). Während das Gitter zur gerichteten Mutation 15^3 Zellen aufwies, geschahen die Orientierungsoptimierungen über jeweils 10 Generationen mit einer Populationsgröße von 10 Individuen. Mit dem TTM2-F-Potential erhält man für Clustergrößen $n \leq 10$ identische mittlere Energien aus beiden Algorithmen (Abb. 1.16). Ist $n \geq 11$, so ist das Resultat in 12 Fällen größer und in 9 Fällen kleiner als Null. Nur bei $n = 18$ befindet sich die Null nicht innerhalb der Breite der Standardabweichung. Die Breite der Standardabweichungen ist für den generationsbasierten Algorithmus in der Mehrzahl der Clustergrößen geringer als die des asynchronen Algorithmus. Unabhängig vom verwendeten Algorithmus konvergiert mindestens einer von sechs Optimierungsläufen im Größenbereich $n = 4$ bis $n = 14$ gegen das globale Minimum (Abb. 1.17 links). Das geschieht für große Cluster nur unter Anwendung des asynchronen Algorithmus, und zwar bei $n = 15, 16, 18$. Mit diesen Ausnahmen ist ohne erkennbare Regelmäßigkeit das Resultat des besten Optimierungslaufes bald unter Benutzung des generationsbasierten, bald unter Anwendung des asynchronen Algorithmus besser. Vergleicht man das

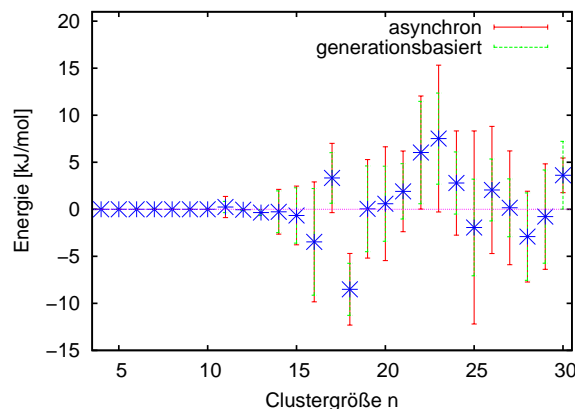


Abbildung 1.16: Differenzen der gemittelten Energie in kJ/mol als Funktion der Clustergröße für den generationsbasierten Algorithmus (20 Generationen) und den asynchronen Algorithmus (5000 Iterationen) unter Verwendung des TTM2-F-Potentials.

Resultat des besten und des schlechtesten Optimierungslaufes miteinander (Abb. 1.17 rechts) beweist, daß bis $n = 10$ tatsächlich alle sechs Läufe unabhängig vom Algorithmus das globale Minimum erreichen. Nur mit dem asynchronen Algorithmus gelingt das noch bei den Clustergrößen $n = 12$ und $n = 13$. Oberhalb von $n = 14$ ist bemerkenswerterweise der Unterschied zwischen dem besten und dem schlechtesten Lauf für den asynchronen Algorithmus größer als für den generationsbasierten, wie auch bereits aus Abb. 1.16 anhand der Standardabweichungen zu sehen war.

Generationsbasierter und asynchroner Algorithmus unterscheiden sich bezüglich des evolutionären Fortschrittes nur in Details voneinander. Zwischen $n = 4$ und $n = 8$ erreicht der generationsbasierte Algorithmus in allen Läufen innerhalb der ersten zwei Generationen (entsprechend 500 Iterationen des asynchronen Algorithmus) das globale Minimum. Bei $n = 6$ benötigt der asynchrone Algorithmus in einem Falle ca. 1000 Iterationen (Abb. 1.18). Vermutlich kann der generationsbasierte Algorithmus bei kleinen Clustern schon in der Crossoverphase genügend verschiedene Individuen erzeugen, um darunter das globale Minimum zu finden. Das könnte der asynchrone Algorithmus auch erreichen, doch die genetischen Operationen können mehrfach dieselben Individuen betreffen, so daß dies eine schnellere Diversifikation verhindert. Oberhalb von $n = 8$ haben sich diese Unterschiede egalisiert. Unabhängig vom Algorithmus zeigt der evolutionäre Fortschritt das typische exponentielle Abfallen der Energie mit der Anzahl der Iterationen.

Dabei kann als freie Variable für den evolutionären Fortschritt sowohl die Laufzeit, als auch zum besseren Vergleich der verschiedenen Algorithmen, die Anzahl der Iterationen dienen. Für den generationsbasierten Algorithmus wurden dazu die Generationen mit der Anzahl der genetischen Operationen pro Generation multipliziert. Egal wann innerhalb einer Generation also sich die Energie verbessert, wird die Änderung tatsächlich erst am Ende einer Generation registriert. Dies entspricht jedoch der Vorgehensweise des generationsbasierten Algorithmus, der erst am Ende einer Generation die Eltern der Folgegeneration aus den Individuen, die von der Orientierungsoptimierung sowie der gerichteten Mutation zurückgeliefert werden, auswählt. Mithin stellt die Annahme über den Zeitpunkt der Änderung der Energie keine Benachteiligung des

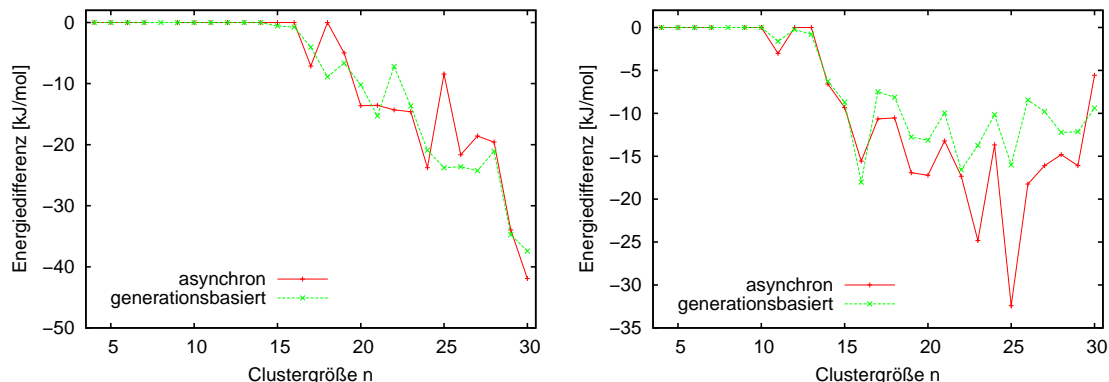


Abbildung 1.17: Links: Energiedifferenz zum globalen Minimum in kJ/mol als Funktion der Clustergröße n , rechts: Energiedifferenz zwischen dem besten und schlechtesten Resultat in kJ/mol als Funktion der Clustergröße n . Beides für eine Länge der Optimierungsläufe von 5000 Iterationen mit dem asynchronen Algorithmus entsprechend 20 Generationen mit dem generationsbasierten Algorithmus unter Verwendung des TTM2-F-Potentials.

generationsbasierten gegenüber dem asynchronen Algorithmus dar. Größeres n (Abb. 1.19) be-

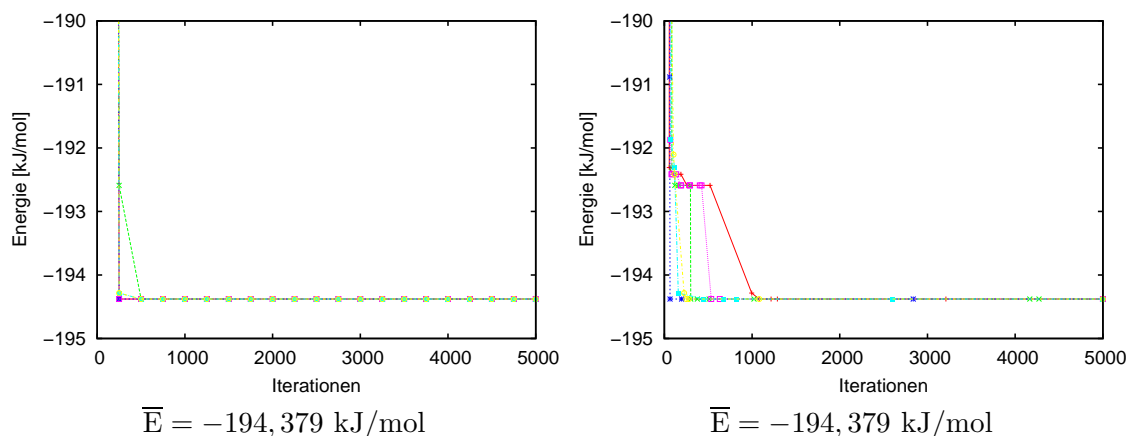


Abbildung 1.18: Evolutionärer Fortschritt: Energie als Funktion der Iteration und mittlere Energie für die Clustergröße $n = 6$, links generationsbasierter Algorithmus, rechts asynchroner Algorithmus unter Verwendung des TTM2-F-Potentials.

wirkt bei beiden Algorithmen einerseits eine vermehrte Anzahl von Iterationen/Generationen bis zur Konvergenz, andererseits ist gut zu erkennen, wie schnell verschiedene Optimierungsläufe konvergieren. Bei einer Clustergröße von $n = 12$ erreichen beide Algorithmen innerhalb von 5000 Iterationen das globale Minimum von $-502,380$ kJ/mol (Abb. 2.4, S. 80). Schafft es der asynchrone Algorithmus in allen sechs Läufen, so erreicht der generationsbasierte Algorithmus in einem Lauf nur ein lokales Minimum bei $-502,138$ kJ/mol, was einer mittleren Energie von $-502,339$ kJ/mol entspricht. Bemerkenswert ist ein Lauf mit dem generationsbasierten Algo-

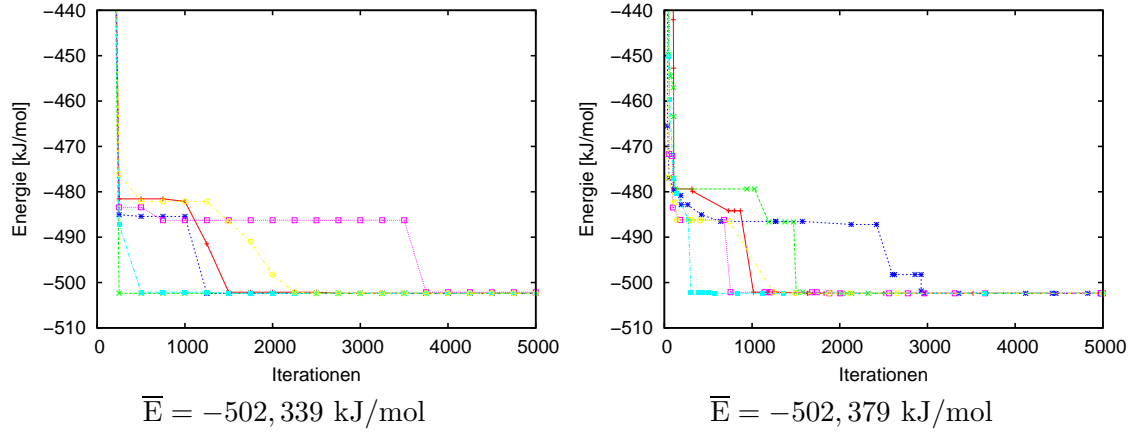


Abbildung 1.19: Evolutionärer Fortschritt: Energie als Funktion der Iteration und mittlere Energie für die Clustergröße $n = 12$, links generationsbasierter Algorithmus, rechts asynchroner Algorithmus unter Verwendung des TTM2-F- Potentials.

rithmus, der das globale Minimum schon am Ende der ersten Generation, entsprechend 250 Iterationen, erreicht. So schnell konvergiert der asynchrone Algorithmus in keinem Optimierungslauf. Wegen der größeren Anzahl an Molekülen ist der Vorteil, den der generationsbasierte Algorithmus hatte, jedoch nicht mehr so deutlich.

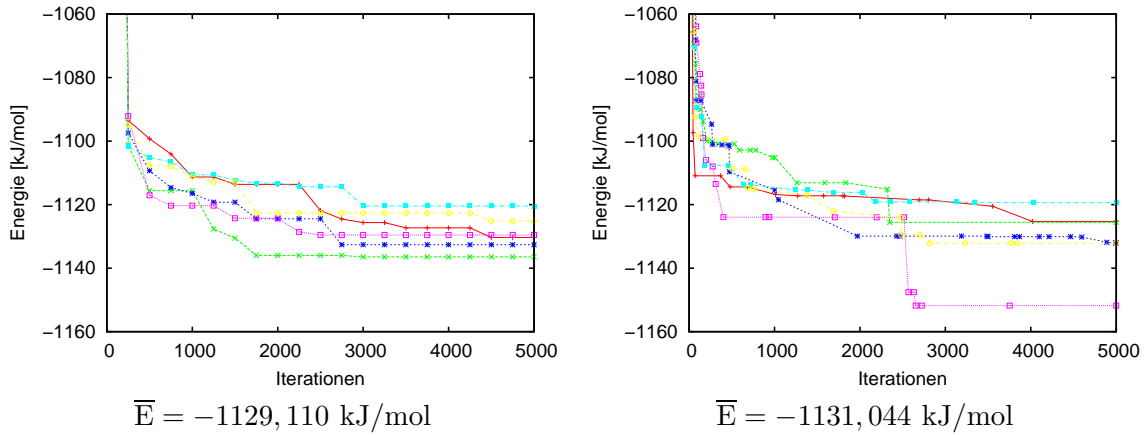


Abbildung 1.20: Evolutionärer Fortschritt: Energie als Funktion der Iteration und mittlere Energie für die Clustergröße $n = 25$, links generationsbasierter Algorithmus, rechts asynchroner Algorithmus unter Verwendung des TTM2-F-Potentials.

Schließlich verschwindet der Vorsprung des generationsbasierten Algorithmus bei noch größeren Clustern. Ein Vergleich bei $n = 25$ (Abb.1.20) zeigt das exponentielle Abfallen der Energie mit der Anzahl der Iterationen bei beiden Algorithmen, sowie einen einzelnen Optimierungslauf mit dem asynchronen Algorithmus, der schon ziemlich früh ein mit $-1151,799 \text{ kJ/mol}$ besonders tiefes lokales Minimum erreicht. Abgesehen davon liegen die Resultate unter Verwen-

dung des generationsbasierten Algorithmus zwischen $-1120,466$ kJ/mol und $-1136,472$ kJ/mol entsprechend einem durchschnittlichen Wert von $-1129,110$ kJ/mol, sowie unter Verwendung des asynchronen Algorithmus, zwischen $-1119,387$ kJ/mol und $1132,142$ kJ/mol ohne den einzelnen zuvor erwähnten Lauf. Im Mittel beträgt die Energie beim asynchronen Algorithmus $-1131,044$ kJ/mol (einschließlich des besonders tiefliegenden Minimums). Das globale Minimum mit $-1160,237$ kJ/mol ist in keinem Falle erreicht worden, die Anzahl an Iterationen/Generationen war dafür nicht ausreichend.

Fazit

Wird eine Optimierung von TTM2-F-Wasserclustern angestrebt, sind der asynchrone und der generationsbasierte Algorithmus bezüglich des Erreichens des globalen Minimums bei vorgegebener Anzahl von Iterationen einander ebenbürtig. Kleinere Unterschiede im evolutionären Fortschritt, lassen einen leichten Vorteil für den generationsbasierten Algorithmus bis zu Clustergrößen von $n = 8$ erkennen. Trotz des algorithmusabhängigen Verhaltens der Streuung der Resultate ist es gerechtfertigt, die Qualität des Ergebnisses für das TTM2-F-Potential als unabhängig vom verwendeten Algorithmus aufzufassen.

Zusammen mit der weiter oben gezeigten Unabhängigkeit des Resultates von der Populationsgröße besteht noch die Möglichkeit, daß die Kombination aus dem verwendeten Potential und dem Optimierungsverfahren dies beeinflußt und zumindest dann die Unabhängigkeit der Resultate vom Algorithmus nicht mehr gegeben ist.

1.3.2 Verwendetes Potential: TIP4P

Unter Verwendung des TIP4P-Potentials mit seinem ungleich geringeren Rechenaufwand im Gegensatz zum TTM2-F-Potential konnten auch Vergleiche der beiden Algorithmen mit anspruchsvollerer Wahl der Programmparameter durchgeführt werden. Das betrifft die relativen Konvergenzschwellen für die lokalen Optimierungen, die hier auf 10^{-4} folgend auf den Crossoveroperator und auf 10^{-8} folgend auf gerichtete Mutation und Orientierungsoptimierung festgelegt wurden, die Anzahl der Iterationen und den Aufwand bei der Orientierungsoptimierung.

Zunächst sollen der generationsbasierte und der asynchrone Algorithmus in seiner Variante I (Abb. 1.2) verglichen werden, wobei letzterer hier das Nischenkriterium auch zur Auswahl der Individuen für ein Crossover anwendet. Dazu wurden die weiteren Parameter folgendermaßen vorgegeben. Gerichtete Mutationen bedienten sich eines Gitters mit 15^3 Zellen, während Orientierungsoptimierungen auf einer Population von 10 Individuen über eine Dauer von 100 Generationen basierten. Entsprechend einer Dauer von 80 Generationen für die Rechnungen nach dem generationsbasierten Algorithmus betrug die Anzahl der Operationen der Läufe mit dem asynchronen Algorithmus 20000 mit einer Wahrscheinlichkeit von $p(\text{xover}) = 0,84$ sowie $p(\text{germut}) = p(\text{oropt}) = 0,08$, d.h. 16800 Crossoveroperationen und jeweils 1600 Mal Orientierungsoptimierung bzw. gerichtete Mutation.

Abbildung 1.21 zeigt die Differenz der gemittelten Energie als Funktion der Clustergröße. Die Differenz der mittleren Energie ist 12 Mal größer und 8 Mal kleiner als Null. Bis auf den Fall $n = 22$ befindet sich die Null innerhalb der Standardabweichung. Der Überlapp der Standardabweichungen ist deutlich und mit der Situation der Ergebnisse für das TTM2-F-Potential vergleichbar.

Dies allein ist bereits ein Indiz dafür, daß die Resultate nicht nur unabhängig von der Art des angewandten Algorithmus sondern auch unabhängig vom verwendeten Potential sind. Um

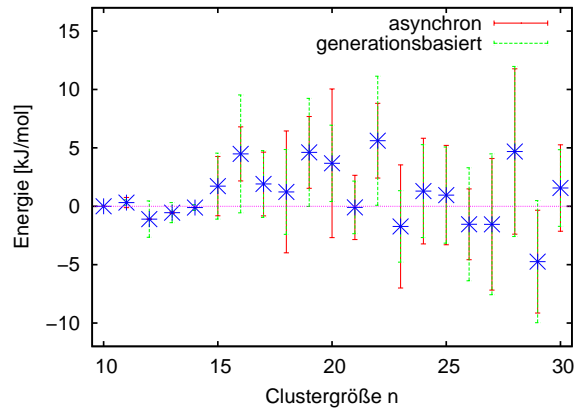


Abbildung 1.21: Differenzen der gemittelten Energie in kJ/mol als Funktion der Clustergröße für den generationsbasierten Algorithmus (80 Generationen) und den asynchronen Algorithmus (20000 Iterationen) unter Verwendung des TIP4P-Potentials.

diese Vermutung weiter zu untermauern, kam in weiteren Optimierungsläufen der asynchrone Algorithmus in seiner Variante II (Abb. 1.3) zum Einsatz. Seine Parameter waren in einer Serie entsprechend den oben beschriebenen Werten gesetzt. Eine weitere Serie von Optimierungsläufen wurde durchgeführt, wobei gerichtete Mutation und Orientierungsoptimierung intensiver durchgeführt worden sind (im folgenden mit Variante II+ bezeichnet). Das Gitter für die gerichtete Mutation bestand dabei aus 20^3 Zellen, und die Population bei der Orientierungsoptimierung war mit 20 Individuen doppelt so groß wie in allen anderen Serien von Optimierungsläufen. Die in [11] veröffentlichten globalen Minima für TIP4P-Wassercluster decken den Bereich von $n = 2$ bis $n = 21$ und sind bisher nicht verbessert worden. In einer Einschränkung auf den Größenbereich zwischen 4 und 21 Molekülen soll zunächst ein Vergleich der Resultate der vier Serien von Optimierungsläufen mit den Energien der globalen Minima durchgeführt werden.

In Abbildung 1.22 links sind Differenzen der innerhalb von jeweils sechs Optimierungsläufen unter Verwendung sowohl des generationsbasierten als auch beider Varianten des asynchronen Algorithmus erreichten niedrigsten Energien zur Energie des globalen Minimums als Funktion der Clustergröße aufgetragen. Bis $n = 14$ wurde das globale Minimum in allen Fällen erreicht. Nur der generationsbasierte Algorithmus und die Variante II des asynchronen Algorithmus erreichen das globale Minimum noch bis $n = 16$ und letzterer noch einmal das globale Minimum bei $n = 18$; mit umfangreicherer Orientierungsoptimierung ist die Variante II+ des asynchronen Algorithmus noch in der Lage, das globale Minimum für $n = 17$ und $n = 18$ zu erreichen. Bei $n = 15$ ist die Variante I (Abb. 1.2) des asynchronen Algorithmus nur wenig schlechter als die anderen, liegt bei $n = 16$ jedoch mehr 6 kJ/mol oberhalb des globalen Minimums, kommt dem globalen Minimum bei $n = 18$ bis auf etwa 0,01 kJ/mol nahe. Wie gut das Resultat ist, d.h. wie gering die Abweichung vom globalen Minimum ausfällt, ist abhängig vom Algorithmus und der Wahl der Parameter ($n = 17, 19, 21$), doch ist ein gemeinsamer Trend zu erkennen: die Annäherung an das globale Minimum ist bei einigen n schwieriger ($n = 17, 19, 21$) und besonders $n = 20$ als bei anderen ($n = 16, 18$).

Die Abbildung 1.22 rechts zeigt die Differenzen zwischen dem jeweils schlechtesten und besten Ergebnis aus denselben sechs Optimierungsläufen wie zuvor, jedoch ausgedehnt auf den Größen-

bereich zwischen $n = 10$ und $n = 30$. Bis auf den generationsbasierten Algorithmus ist die Energiedifferenz zwischen dem besten und dem schlechtesten Lauf von $n = 10$ bis $n = 14$ klein. Vergleicht man die beiden Serien von Optimierungsläufen mit dem asynchronen Algorithmus der Varianten II und II+, sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen. Die intensivere Orientierungsoptimierung und gerichtete Mutation verändern die Resultate nicht wesentlich. Es ist davon auszugehen, daß entweder die weniger intensive Durchführung bereits hinreichend verläßlich arbeitet oder aber der Aufwand, um eine systematische Abweichung zu bewirken, muß noch deutlich gesteigert werden. Diese beiden Serien von Orientierungsläufen im Vergleich mit den beiden anderen, nämlich nach der Variante I des asynchronen Algorithmus und dem generationsbasierten Algorithmus, zeigen sonst nur einen allgemeinen Trend zu einem größeren Abstand zwischen den Resultaten des besten und schlechtesten Laufes derselben Clustergröße. Insgesamt folgt aus dieser Betrachtung, daß auch unter Verwendung des TIP4P-Potentials die beiden Varianten des asynchronen Algorithmus vergleichbar abhängig von den Startbedingungen wie der generationsbasierte Algorithmus sind. Oder anders ausgedrückt, zusammen mit dem aus Abbildung 1.22 links abzulesenden Verhalten reproduziert der asynchrone Algorithmus in beiden Varianten dieselben Minima wie der generationsbasierte Algorithmus und dies mit derselben Verläßlichkeit.

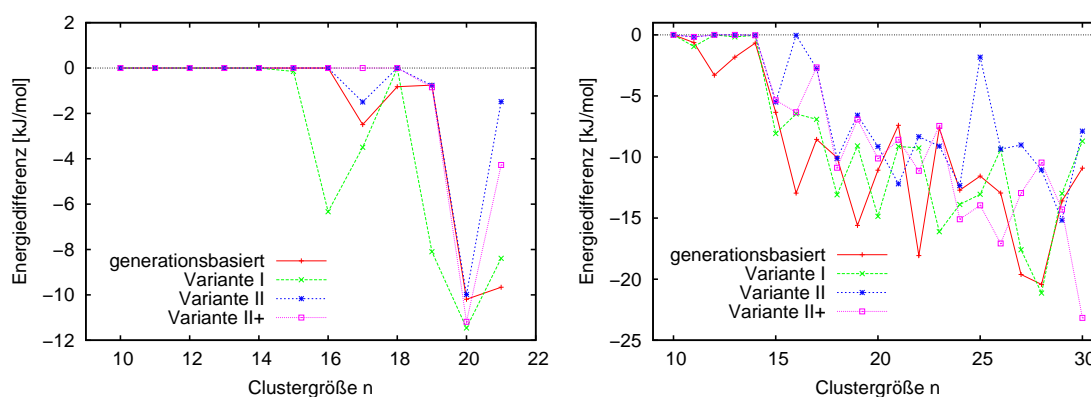


Abbildung 1.22: Energie als Funktion der Clustergröße. Links: Differenz zum globalen Minimum [11] für den generationsbasierten und beide Varianten des asynchronen Algorithmus unter Verwendung des TIP4P-Potentials. Rechts: Differenz zwischen dem besten und dem schlechtesten Lauf als Funktion der Clustergröße für den generationsbasierten und beide Varianten des asynchronen Algorithmus unter Verwendung des TIP4P-Potentials.

Nachdem sich die verschiedenen Algorithmen und deren Varianten als gleichwertig in Bezug auf die zu erwartenden Ergebnisse gezeigt haben, soll noch anhand des evolutionären Fortschritts der Optimierungsserien von vier verschiedenen Clustergrößen illustriert werden, wie verschieden der evolutionäre Fortschritt ausfällt. In Anbetracht der Tatsache, daß bei solchen Vergleichen mit dem TTM2-F-Potential speziell bei kleinen Clustern der generationsbasierte Algorithmus schneller konvergierte als der asynchrone Algorithmus, sollen nun Serien von Optimierungsläufen verglichen werden, bei denen die Cluster 12 und mehr Moleküle enthalten. Auf diese Weise läßt sich eruieren, ob weitere Muster im evolutionären Fortschritt auftreten. Läßt sich gar ein Zusammenhang zwischen den zufällig erzeugten Clustern am Beginn eines jeden Laufes und dem evolutionären Fortschritt herstellen?

Jeder einzelne Optimierungslauf wurde mit einer zufällig erzeugten neuen Population gestartet. Insbesondere starteten Serien von Optimierungsläufen gleicher Clustergröße aber verschiedenem Algorithmus auch mit unterschiedlichen zufallsbedingten Clustern. Vom Standpunkt der Potentialenergiehyperfläche aus gesehen ist die Menge an Startpunkten stets eine andere, und in Gemeinschaft mit einem jeweils anderen Strom von Zufallszahlen sind dann auch die auf dieser Fläche zurückgelegten Wege zufällig. Folglich ist zu erwarten, daß Auffälligkeiten im evolutionären Fortschritt unabhängig von der Clustergröße auftreten. Die folgenden Grafiken für ausgewählte Clustergrößen zeigen den evolutionären Fortschritt und sind jeweils in Vierergruppen zusammengefaßt. Zeilenweise von links oben nach rechts unten sind die Resultate der Optimierungsläufe mit dem generationsbasierten Algorithmus, dem asynchronen Algorithmus in seiner Variante I, dem asynchronen Algorithmus in seiner Variante II und dem asynchronen Algorithmus mit intensiverer gerichteter Mutation und Orientierungsoptimierung (Variante II+) angeordnet.

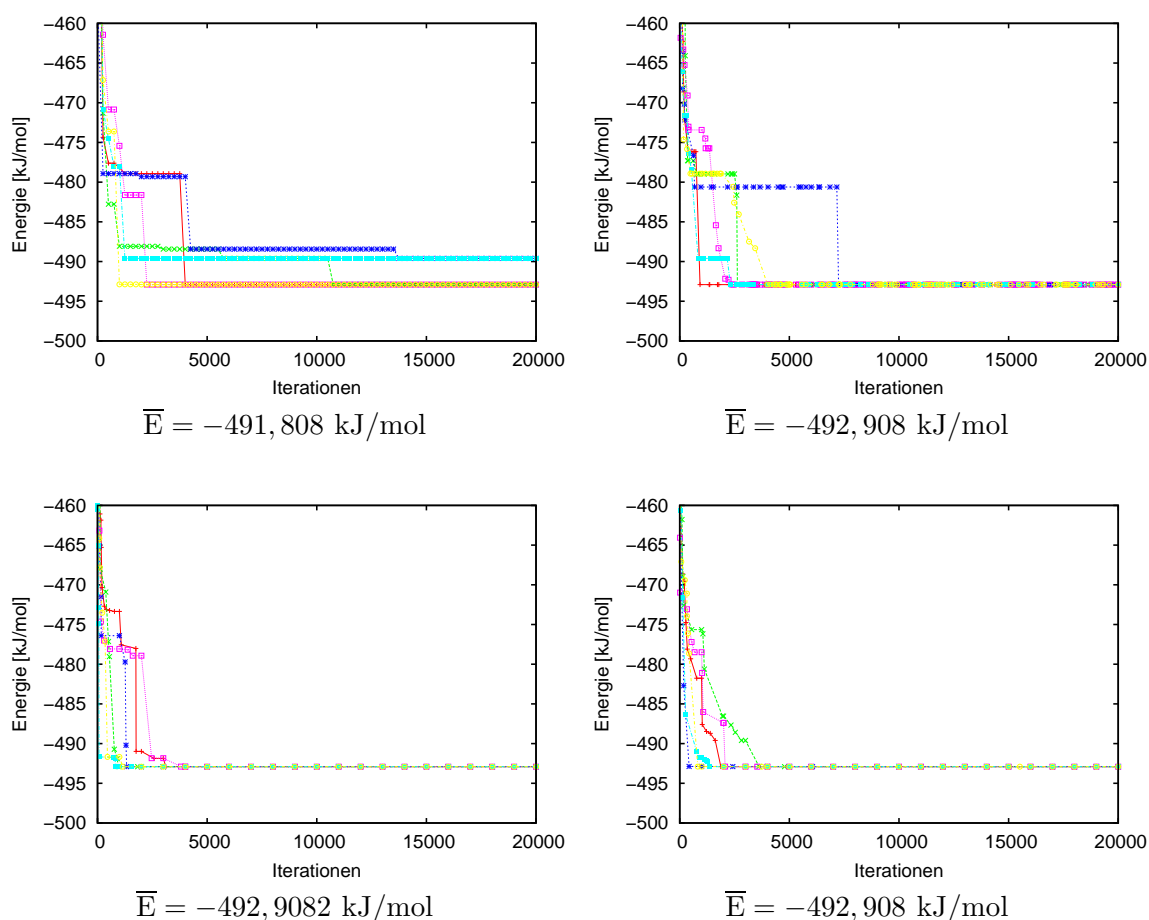


Abbildung 1.23: Evolutionärer Fortschritt: Energie als Funktion der Iteration für die Clustergröße ($n = 12$) und mittlere Energie.

Bei einer Anzahl von 12 Molekülen wird das globale Minimum mit $-492,908 \text{ kJ/mol}$ in mindestens einem Optimierungslauf jedes verwendeten Algorithmus erreicht (Abb. 1.23). Der generati-

onsbasierte Algorithmus weist jedoch die größte Differenz zwischen dem besten und dem schlechtesten Lauf auf, das schlechteste Resultat liegt in zwei Optimierungsläufen bei $-489,606$ kJ/mol, das beste beträgt $-492,909$ kJ/mol, und der Durchschnitt aus sechs Läufen befindet sich bei $-491,808$ kJ/mol. Im Gegensatz dazu erreicht der asynchrone Algorithmus in beiden Varianten in jedem Lauf das globale Minimum. In der Serie von Optimierungsläufen (Variante I) beträgt die Endenergie in drei Läufen $-492,909$ kJ/mol. Im Falle des generationsbasierten Algorithmus weicht das Konvergenzverhalten von dem der beiden Varianten des asynchronen Algorithmus ab. Zwei Läufe konvergieren gegen ein höher gelegenes lokales Minimum, ein weiterer Lauf gelangt nach etwas mehr als der halben Dauer des Optimierungslaufes in das globale Minimum. Ähnlich verhält es sich mit einem einzelnen Lauf mit dem asynchronen Algorithmus (Variante I), denn dort verweilt ein Optimierungslauf deutlich länger in einem höherliegenden lokalen Minimum als in den anderen Läufen. Trotz dieses einzelnen Ausreißers ist es an dieser Stelle sicher legitim zu behaupten, der asynchrone Algorithmus sei in beiden Varianten dem generationsbasierten Algorithmus im Hinblick auf die Geschwindigkeit seiner Konvergenz überlegen. Ein Vergleich mit Optimierungsläufen benachbarter Clustergrößen kann dies jedoch nicht bestätigen. Dort verhält sich der generationsbasierte Algorithmus nicht so wie hier. Bei einer

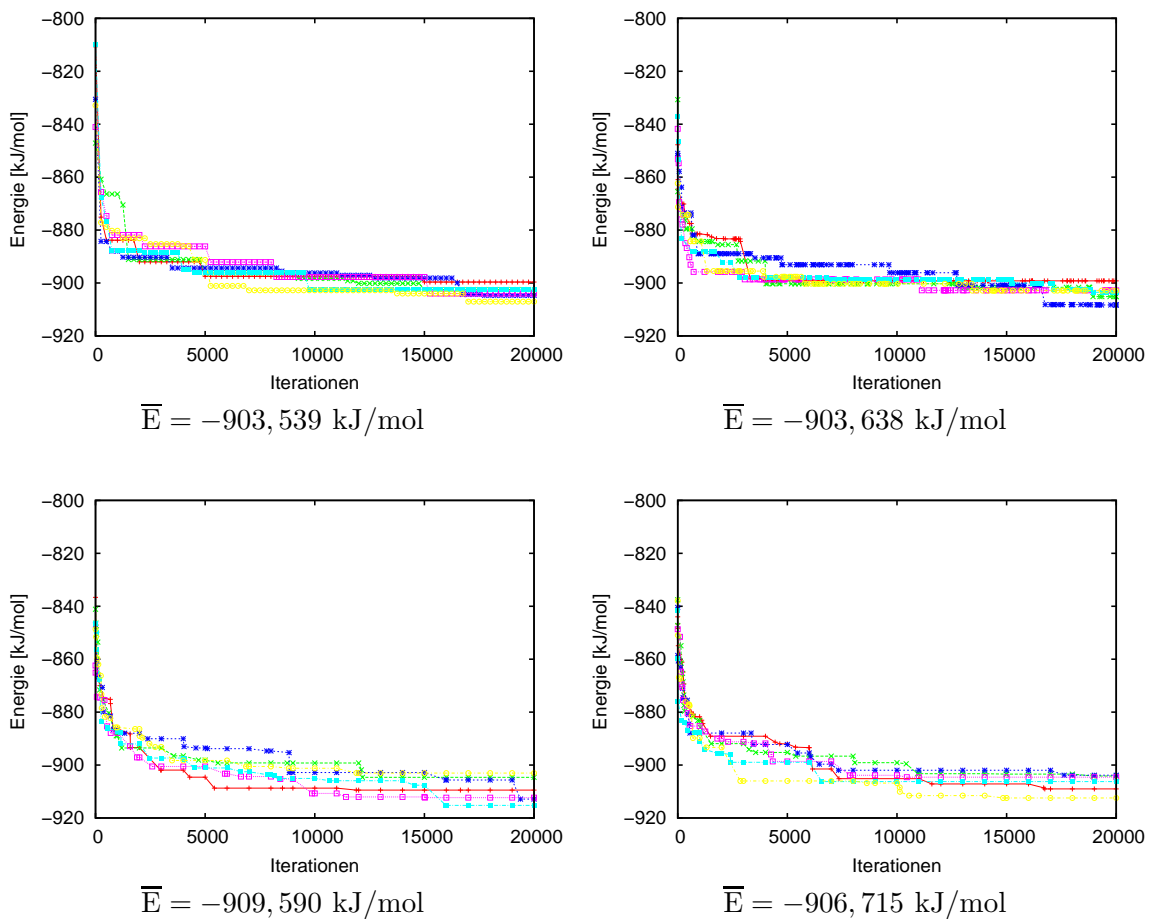


Abbildung 1.24: Evolutionärer Fortschritt: Energie als Funktion der Iteration für die Clustergröße ($n = 21$) und mittlere Energie.

Clustergröße von $n = 21$ Molekülen erreichen die angewandten Algorithmen in keinem der Optimierungsläufe das globale Minimum von $-916,707$ kJ/mol. Mit $-907,045$ kJ/mol ist der beste Optimierungslauf des generationsbasierten Algorithmus schlechter als der jeweils beste Lauf der beiden Varianten des asynchronen Algorithmus, von denen der asynchrone Algorithmus (Variante II) mit weniger intensiver gerichteter Mutation und Orientierungsoptimierung in seinem besten Lauf $-915,229$ kJ/mol erreicht, gefolgt vom besten Lauf derselben Algorithmusvariante mit intensiver gerichteter Mutation und Orientierungsoptimierung (Variante II+), der immerhin $-912,434$ kJ/mol erreicht. Auch im arithmetischen Mittel aus sechs Optimierungsläufen ist die zuvor betrachtete Variante des asynchronen Algorithmus die führende mit $-909,590$ kJ/mol bzw. $-906,715$ kJ/mol. Abgesehen von den Unterschieden bezüglich der Endenergie ist der evolutionäre Fortschritt der vier Optimierungsserien sehr ähnlich; er entspricht dem exponentiellen Abfallen der Energie als Funktion der Iterationsschritte. Mit 20000 Iterationen und den tatsächlich erreichten Energien haben die dargestellten Optimierungsläufe den asymptotischen Bereich für große Zeiten des evolutionären Fortschritts erreicht. Der Unterschied zwischen dem jeweils besten und schlechtesten Lauf ist bei allen vier Algorithmen ähnlich. Er beträgt zwischen $7,403$ kJ/mol im Falle des generationsbasierten und $12,194$ kJ/mol bei Variante I des asynchronen Algorithmus. Bei $n = 25$ erreicht der asynchrone Algorithmus gemäß Variante I mit $-1092,861$ kJ/mol in seinem besten Lauf das schlechteste Resultat im Vergleich mit den drei anderen Serien von Optimierungsläufen. Etwas besser ist der beste Lauf des generationsbasierten Algorithmus mit $-1093,558$ kJ/mol. Auch die über sechs Läufe gemittelte Energie verhält sich mit $-1086,869$ kJ/mol bzw. $-1087,826$ kJ/mol genauso. Bessere Ergebnisse lieferten hier die Variante II und Variante II+ mit $-1099,395$ kJ/mol und $-1103,019$ kJ/mol im jeweils besten Lauf. Im arithmetischen Mittel erhält man $-1097,957$ kJ/mol und $-1097,273$ kJ/mol. Neben dem Umstand, daß hier der asynchrone Algorithmus gemäß Variante II die besten Ergebnisse liefert, gibt es einen bemerkenswerten Unterschied im Abstand des besten und schlechtesten Laufes. Dieser beträgt bei Variante II lediglich $1,862$ kJ/mol, während er sich sonst zwischen $11,561$ kJ/mol (generationsbasiert) und $13,956$ kJ/mol (Variante II+) bewegt. Innerhalb der 20000 Iterationen sind auch noch gegen Ende dieser Spanne größere Schritte in der Energie zu sehen. Der noch mit $n = 21$ erreichte asymptotische Bereich im evolutionären Fortschritt ist hier schon nicht mehr erreicht worden.

Schließlich fällt bei $n = 30$ die Optimierungslaufserie der Variante II+ auf. Sie liefert mit $-1346,139$ kJ/mol im besten Lauf das auch insgesamt beste Resultat. Das arithmetische Mittel beträgt dabei $-1331,953$ kJ/mol bei einem Abstand des besten zum schlechtesten Lauf von $23,167$ kJ/mol. Diese Differenz ist in allen anderen Fällen deutlich kleiner und sehr ähnlich, wie es dort auch für die im besten Lauf erreichte Energie und das arithmetische Mittel zutrifft. Aus der Serie von Läufen mit Variante I folgt eine beste Energie von $-1327,098$ kJ/mol bei einer gemittelten Energie von $-1322,457$ kJ/mol und $-1330,565$ kJ/mol als beste Energie nach Variante II zusammen mit einer mittleren Energie von $-1327,351$ kJ/mol. Die entsprechenden Werte aus den Optimierungsläufen mit dem generationsbasierten Algorithmus liegen jeweils dazwischen. Die Differenz zwischen dem besten und dem schlechtesten Lauf beläuft sich auf $7,057$ kJ/mol, $7,978$ kJ/mol und $7,882$ kJ/mol entsprechend der gezeigten Reihenfolge.

Im Bereich von $n = 10, 11$ gibt es keinen erkennbaren Unterschied zwischen dem generationsbasierten Algorithmus und den beiden Varianten des asynchronen Algorithmus. Alle Läufe konvergieren innerhalb von 20000 Iterationen gegen dasselbe Minimum. Beginnend mit $n = 12$ ändert sich dies, nur beide Varianten des asynchronen Algorithmus konvergieren in allen Läufen gegen dasselbe Minimum bis einschließlich $n = 14$. Mit wachsender Clustergröße n ist zu konsta-

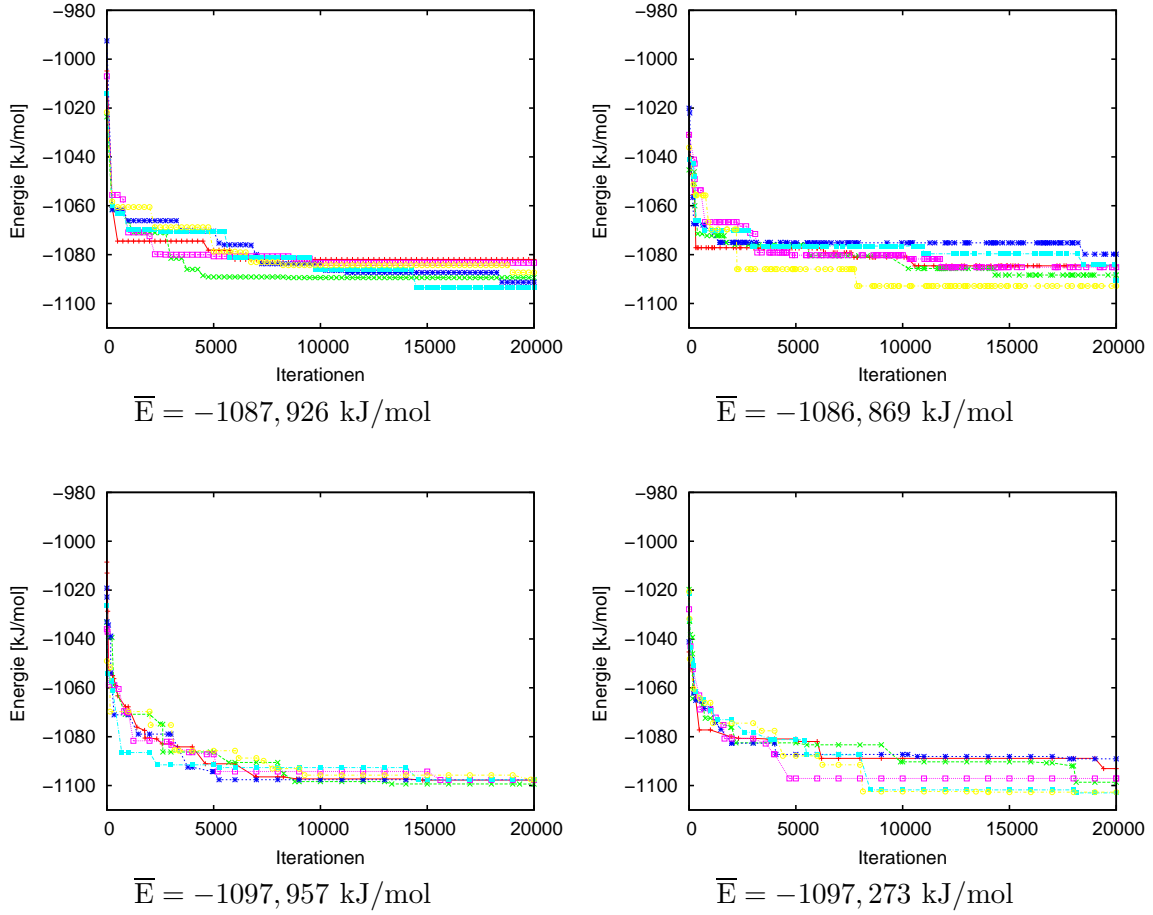


Abbildung 1.25: Evolutionärer Fortschritt: Energie als Funktion der Iteration für die Clustergröße $n = 25$ und mittlere Energie.

tieren, daß kein Algorithmus in allen Läufen gegen dasselbe Minimum konvergiert. Überdies ist kein einheitliches Muster erkennbar, nach dem das Konvergenzverhalten bei einer Clustergröße besser wäre als bei einer anderen oder das Konvergenzverhalten vom Typ des Algorithmus abhängt. Es zeigt sich vielmehr, daß sowohl der eine als auch der andere Algorithmus mitunter das beste Resultat liefert.

Mit wachsendem n wird die Differenz zwischen dem schlechtesten und dem besten Lauf immer größer. Jenseits von $n = 21$ stehen keine gesicherten Referenzen für globale Minima unter Verwendung des TIP4P-Potentials mehr zur Verfügung. Der deutlich sichtbare Unterschied in der Energie zum Ende des Optimierungslaufes spricht daher dafür, daß jenseits von $n = 21$ das globale Minimum nicht erreicht werden konnte, zumal der Graph der aufgetragenen Funktion an keiner Stelle den Bereich exponentiellen Verlaufs verlassen hätte und asymptotisch einer Parallelen zur Zeitachse entspräche. Exemplarisch ist dies für $n = 30$ in abb. 1.26 zu sehen.

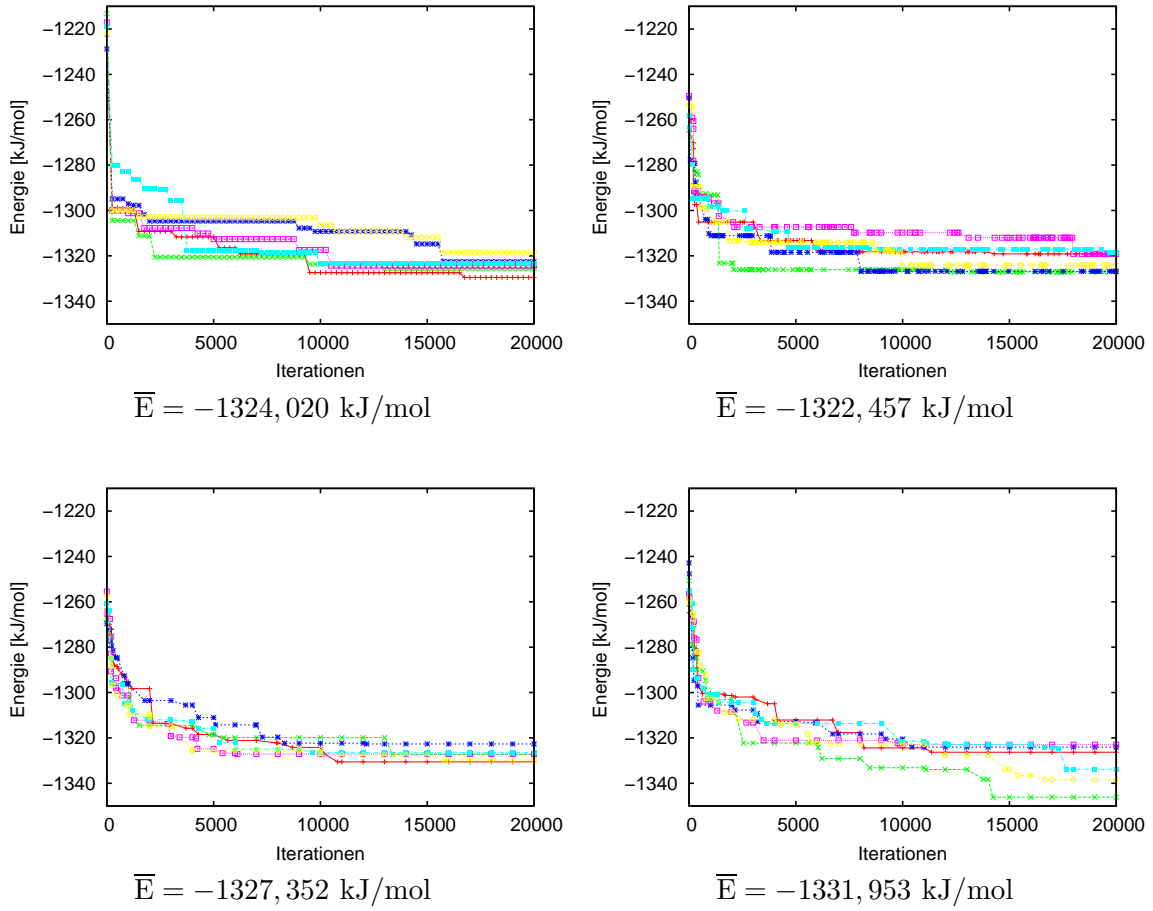


Abbildung 1.26: Evolutionärer Fortschritt: Energie als Funktion der Iteration für die Clustergröße $n = 30$ und mittlere Energie.

Fazit

Die gezeigten Beispiele lassen mehrerlei erkennen. Zunächst liefern die Läufe des asynchronen Algorithmus gemäß Variante II bzw. Variante II+ im Falle der Clustergrößen $n = 21, 25$ und 30 die besseren Resultate. Dann sind die Auffälligkeiten beim evolutionären Fortschritt nicht an einen bestimmten Algorithmus oder eine Variante gebunden. Verhalten sich mit $n = 21$ alle vier Serien von Läufen ähnlich, weicht mit $n = 12$ der generationsbasierte Algorithmus und mit $n = 30$ der Algorithmus der Variante II+ im Verlauf des evolutionären Fortschrittes von den jeweils anderen drei ab. Bei $n = 12$ beobachtet man einen Korridor, innerhalb dessen sich die Energie im Mittel entwickelt, der in der Breite aber nicht mehr schrumpft und sich etwa wie im Falle der Optimierungsläufe mit dem asynchronen Algorithmus auf das globale Minimum zubewegt und zusammenschnürt. Andersherum scheint sich bei $n = 30$ bis etwa 10000 Iterationen ein Korridor abzuzeichnen, innerhalb dessen sich die Energie im Mittel entwickelt, doch gibt es drei Läufe, die diesen Korridor dann noch jenseits von 15000 Iterationen deutlich nach unten verlassen. Schließlich ließ sich für $n = 25$ beobachten, daß Variante II mit einer besonders kleinen Differenz zwischen dem besten und dem schlechtesten Lauf auftritt. Mit nur jeweils sechs Läufen

pro Clustergröße und Algorithmus bzw. Algorithmusvariante ist die statistische Aussagekraft der Ergebnisse begrenzt. In diesem Sinne würden sich die zuvor beschriebenen Eigenheiten als Ausreißer entpuppen. Alle die den evolutionären Fortschritt betreffenden Besonderheiten sind somit eher das zufällige Ergebnis einer geringen Größe des Datensatzes und nicht etwa als besondere Eigenschaft eines der Algorithmen anzusehen. Algorithmusspezifische Eigenheiten wie die besonders schnelle Konvergenz des generationsbasierten Algorithmus für kleine Cluster unter Verwendung des TTM2-F-Potentials oder die besonderen Eigenheiten bestimmter globalen Minimalstrukturen, die ihr Auffinden schwierige gestalten, als es bei anderen Clustergrößen der Fall ist, werden von diesen zufälligen Effekten überlagert. Auf dieser Grundlage ist davon auszugehen, daß der generationsbasierte und der asynchrone Algorithmus in seinen Varianten sich auch unter Verwendung des TIP4P-Potentials weitgehend ähnlich verhalten und vergleichbar gute Resultate liefern.

1.3.3 Effizienzgewinn

Nachdem die Ähnlichkeit der beiden Algorithmen in ihrem Verhalten dargelegt ist und auch die Ergebnisse von gleicher Qualität sind, bleibt die Frage nach dem Vorteil des asynchronen Algorithmus im Vergleich mit dem generationsbasierten Typ zu klären. Ein direkter Vergleich der benötigten Laufzeit für eine vorgegebene Anzahl von Operationen macht den Unterschied deutlich. Einen entscheidenden Einfluß auf das Laufzeitverhalten der beiden Algorithmen hat die An- oder Abwesenheit serieller Engstellen im Programm. Um diesen Aspekt zu beleuchten, ist die Gesamtlaufzeit als Funktion der Clustergröße die geeignete Kenngröße. In den Abbildungen

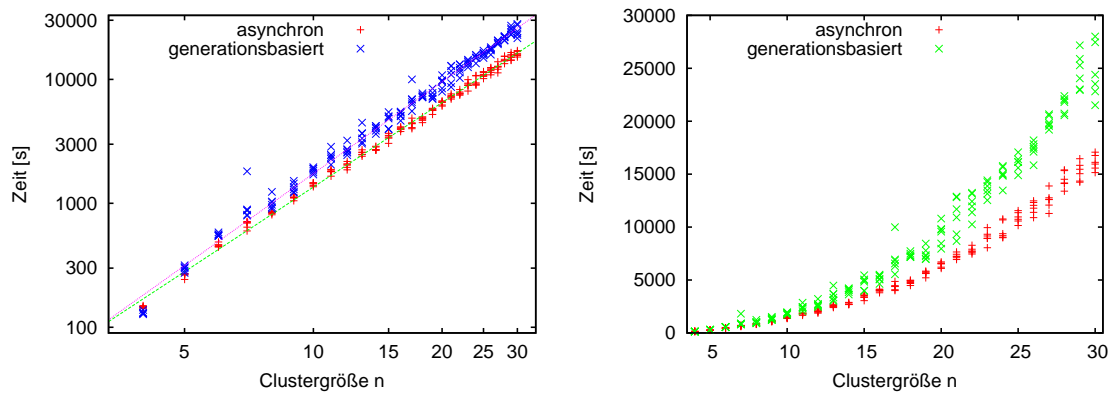


Abbildung 1.27: Laufzeit als Funktion der Clustergröße n für den generationsbasierten Algorithmus (20 Generationen) und den asynchronen Algorithmus (5000 Iterationen) unter Verwendung des TTM2-F-Potentials.

1.27 und 1.28 sind diese Ergebnisse für das TTM2-F-Potential und das TIP4P-Potential doppelt logarithmisch aufgetragen. Die Ausgleichsgeraden in Abb. 1.27 links genügen den Gleichungen $f(x) := 2,46125x + 1,79156$ für den generationsbasierten und $f(x) := 2,26643x + 1,99052$ für den asynchronen Algorithmus. Im Falle des TIP4P-Potentials genügen die Ausgleichsgeraden in Abb. 1.28 links den Gleichungen $f(x) := 2,14441x + 2,27612$ für den generationsbasierten und $f(x) := 2,27011x + 1,14295$ für den asynchronen Algorithmus. Mithin skaliert die Laufzeit des genetischen Algorithmus sowohl in der generationsbasierten als auch in der asynchronen Form

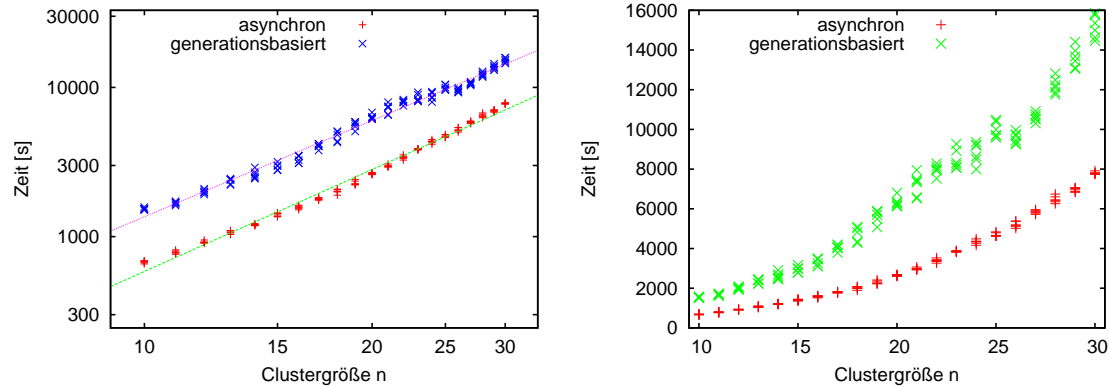


Abbildung 1.28: Laufzeit als Funktion der Clustergröße n für den generationsbasierten Algorithmus (80 Generationen) und den asynchronen Algorithmus (20000 Iterationen) unter Verwendung des TIP4P-Potentials.

mit mehr als der zweiten Potenz der Clustergröße. In beiden Fällen wurden jeweils sechs Optimierungsläufe pro Clustergröße durchgeführt. Entsprechend der stochastischen Natur beider Algorithmen variiert die Laufzeit bei fester Clustergröße und nimmt mit wachsender Clustergröße zu. Als Ursache für die Zunahme der Laufzeit ist der mit der Clustergröße anwachsende Zeitbedarf für die lokale Optimierung der einzelnen Clusterstrukturen anzusehen. Die Variation der Laufzeiten erreicht einige Tausend Sekunden im Falle des TTM2-F-Potentials und etwa tausend Sekunden bei den TIP4P-Rechnungen, wenn mit dem generationsbasierten Algorithmus gerechnet wird. Unter Anwendung des asynchronen Algorithmus erreicht die Streuung in der Laufzeit unter eintausend Sekunden mit dem TTM2-F-Potential und liegt mit dem TIP4P-Potential noch deutlich darunter. Zusätzlich zur Streuung der Laufzeiten um die Ausgleichsgerade weichen bei den Resultaten des generationsbasierten Algorithmus die Werte auch noch kollektiv von der Geraden ab. Dies ist vermutlich darin begründet, daß die Zahl der Operationen von Crossover, Orientierungsoptimierung und gerichteter Mutation kein ganzzahliges Vielfaches der Zahl der Slaveprozesse ergibt. Für TIP4P sind bei $n_{geo} = 20$ mit 210 Crossoveroperationen und jeweils 20 Operationen Orientierungsoptimierung und gerichtete Mutation weder erstere noch letztere ein ganzzahliges Vielfaches der Anzahl der Prozessoren von 32 bzw. 31 (Master ist nicht beteiligt). Die TTM2-F-Optimierungsläufe verteilen dieselben Anzahlen pro Operationstyp auf 10 bzw. 9 Prozessoren, was ebenfalls kein ganzzahliges Vielfaches darstellt.

In Abb. 1.29 ist die Ursache für den Geschwindigkeitszuwachs zwanglos ersichtlich. Der generationsbasierte Algorithmus erzeugt periodische Einbrüche in der Systemlast, die mit den seriellen Phasen nach dem Crossover und der Nachbearbeitungsphase korrespondieren; bevor der Masterprozeß erneut die Arbeit auf die Slaves verteilen kann, muß bis zur Rückgabe des letzten Ergebnisses an den Master gewartet werden. Diese Einbrüche in der Auslastung des Systems erreichen bis zu 50 % der Gesamtlast. Durch die asynchrone Arbeitsweise des neuen Algorithmus, wie sie in 1.2.2 beschrieben ist, sind diese Wartephasen vollständig aufgefüllt durch produktive Arbeit der Slaveprozesse zur Erzeugung weiterer Clustergeometrien.

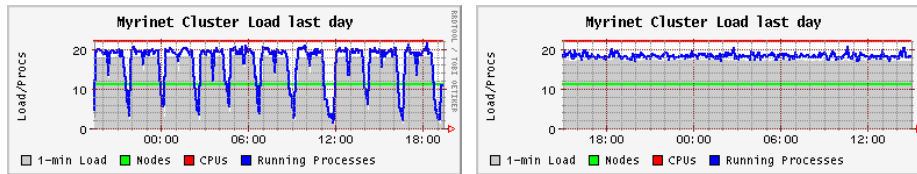


Abbildung 1.29: Systemlast auf einem AthlonTM Clusterrechner als Funktion der Zeit. Links: generationsbasierter Algorithmus, sägezahnartige Einbrüche der Systemlast. Rechts: asynchroner Algorithmus, konstante Systemlast.

1.4 Parallele Programmierung

1.4.1 Programmiermodelle

Zur Parallelisierung des Programmcodes kann auf verschiedene Modelle zurückgegriffen werden. Es handelt sich einerseits dabei um die Programmierung mit gemeinsamen Variablen unter Anwendung der Thread-Programmierung oder OpenMP. Andererseits existiert die Variante des Message-Passing-Programmierung. Ziel der vorliegenden Arbeit ist keinesfalls die erschöpfende Darstellung und Einführung dieser Modelle. Der Themenkreis der Parallelprogrammierung umfaßt zudem Themen wie die Architektur von Parallelrechnern und die Laufzeitanalyse der entsprechenden Programme, um den Leistungszuwachs gegenüber einem rein seriell ablaufenden Programmcode quantifizieren zu können. Eine Einführung in dieses Gebiet ist z.B. in [29] sowie den darin enthaltenen Referenzen zu finden.

Thread-Programmierung

Die Thread-Programmierung basiert auf der gemeinsamen Nutzung eines Adreßraumes, wenn dies vom Betriebssystem unterstützt wird. Dazu in der Lage sind solche Betriebssysteme, die zu Multitasking in der Lage sind, wie z.B. UNIX, LINUX, NT. Multitasking bezeichnet das gleichzeitige Vorhandensein mehrerer Aktiver Prozesse, die von der CPU, in kleine Zeitintervalle zerlegt, abgearbeitet werden. Als einen Prozeß faßt man ein ausgeführtes Programm zusammen mit allen Informationen, die zu seiner Ausführung gehören, wie die Werte der Variablen, die Daten auf dem Laufzeitstack, Registerinhalte usw. In UNIX-Betriebssystemen kann mittels einer fork-Anweisung ein neuer Prozeß aus einem schon bestehenden erzeugt werden. Dabei ist der Kindprozeß eine identische Kopie des Elternprozesses mit einer Kopie des Adressraumes des Elternprozesses. Weil beide Prozesse verschiedene Prozeßnummern tragen, ist es möglich, daß beide Prozesse nun verschiedene Instruktionen abarbeiten. Threads stellen eine Erweiterung des Prozeßbegriffes dar: Nicht nur ein, sondern mehrere Kontrollflüsse werden zu einem Thread zusammengefaßt; die verschiedenen Threads eines Prozesses teilen sich den Adreßraum eines Threads. Dadurch ist der Informationsaustausch zwischen den Threads eines Prozesses viel schneller als der zwischen verschiedenen Prozessen. Eine Implementierung von Threads geschieht auf Benutzer- oder Betriebssystemebene. Solche auf der Benutzerebene werden von einer Thread-Bibliothek ohne Zutun des Betriebssystems verwaltet. Bei der Programmierung ist nun dafür zu sorgen, daß der Code in geeignete Benutzer-Threads zerlegt wird, die zueinander konkurrierend ausgeführt werden können. Es existiert mit dem Pthreads-Standard eine Konvention für Thread-Bibliotheken. Gewöhnlich sind alle Komponenten, die zu einer Pthreads-Bibliothek

gehören in einer Header-Datei `<pthread.h>` enthalten, die in jedes entsprechende Programm einzubinden ist. Pthreads ist die Abkürzung für POSIX-Threads nach IEEE-POSIX, das den Standards für die Grunddienste eines Betriebssystems definiert. Ein Nachteil der Thread Programmierung besteht darin, daß der Programmierer keinen Einfluß darauf erhält, wie die von ihm erzeugten Threads auf die Prozessoren eines Mehrprozessorrechners abgebildet werden. Es ist somit durchaus möglich, daß diese Abbildung nicht die bestmögliche Verteilung der Threads auf die Prozessoren zur Folge hat.

OpenMP

Mit OpenMP [30] wird eine Spezifikation von Übersetzerdirektiven, Bibliotheksfunktionen und Umgebungsvariablen bezeichnet, die einen einheitlichen Standard zur Programmierung von Parallelrechnern mit gemeinsamem Adreßraum definiert. Das Programmiermodell basiert auf parallel arbeitenden Threads, die nach einem fork-join-Prinzip erzeugt und beendet werden. Dabei ist die Kontrolle der Parallelität auf einem abstrakteren Niveau angesiedelt als innerhalb der Pthreads-Standards, das Starten und Stoppen der Threads wird von der OpenMP-Bibliothek übernommen und nicht wie bei der Anwendung von Pthreads explizit vorgenommen. Im Vergleich zu Pthreads muß der Programmierer nicht darauf achten, ob das System die Anzahl von Threads limitiert. Der Programmfluß erfolgt solange sequenziell, bis der Master-Thread auf eine entsprechende Anweisung stößt und ein Team von Threads erzeugt. Alle Mitglieder dieses Teams führen dann den folgenden parallelen Bereich mit ggf. unterschiedlichen privaten Variablen aus oder die Arbeit wird explizit auf die einzelnen Threads verteilt. Am Ende der Parallelphase werden alle Threads bis auf den Master-Thread wieder beendet. Erfolgt keine explizite Verteilung der Arbeit, führen alle Threads eines Teams dieselben Berechnungen aus. Am Beginn eines entsprechenden OpenMP-Programmes wird die Header-Datei `omp.h` eingebunden.

Message-Passing-Programmierung

Unter MPI (Message-Passing-Interface) versteht man einen Standard für Message-Passing-Bibliotheken. Diese beinhalten Anweisungen Realisation verschiedener Kommunikationsoperationen. Es existiert für MPI und MPI-2 als Erweiterung von MPI. Im Vergleich der beiden Programmiersprachen C und FORTRAN besteht ein Unterschied im Aufruf dieser Anweisungen, die in C als Funktionen und in FORTRAN als Subroutinen aufgerufen werden. Der Rückgabe der Funktion in C ist ein Fehlercode, der über den Erfolg oder das Fehlschlagen der Operation Aufschluß gibt. Im Gegensatz dazu enthalten die korrespondierenden FORTRAN-Subroutinen ein zusätzliches Argument, das hierfür verwendet wird. Bemerkenswert ist, daß die genaue Realisation der Kommunikationsanweisungen im Standard nicht festgelegt ist, vielmehr sind Semantik und Syntax der Operationen festgeschrieben. Somit ist der MPI-Standard ein Garant für Portabilität. Am Beginn eines entsprechenden Programmes muß die MPI-Umgebung initialisiert werden, wobei die Anzahl der Prozesse die gestartet werden, festgelegt wird; eine spätere Änderung ist nicht möglich. Dies kann erst mit der Verwendung von MPI-2 geschehen. Üblicherweise wird auf jedem Prozessor genau ein Prozeß ausgeführt.

MPI und globale Geometrieoptimierung

Die Wahl fiel im Rahmen dieser Arbeit auf MPI, da einerseits auf schon existierenden Programmcode in seiner Funktionalität zurückgegriffen werden konnte, was in der Entwicklungs-

phase eine Referenz etabliert hat. Auf diese Weise bestand die Möglichkeit, bei der Einführung von Datenstrukturen stets die Funktionalität prüfen zu können. Ferner sollte der Programmcode unabhängig von der Architektur des verwendeten Computers sein, um sowohl auf Clusterrechnern als auch auf Großrechnern mit shared-memory Architektur lauffähig zu sein. Erst dies ermöglichte es, die zur Verfügung stehenden Ressourcen zu nutzen. Auf den selbst administrierbaren Rechnern kam die MPI-Implementierung mpich zum Einsatz [31]. Damit kann auch ein Einprozessor-Rechner wie ein Multiprozessor-System mit shared-memory Architektur benutzt werden, indem mpich mit den passenden Compileroptionen übersetzt wird. Somit ist auch der Test des Programms ohne Zugriff auf den Rechner, für den es vorgesehen ist, möglich. Zum Thema Message-Passing-Interface existiert eine Reihe von Büchern, sowohl im Stile einer Befehlsreferenz als auch einer Kombination von Befehlsreferenz mit Beispielen [32; 33]. Bezogen auf die Anzahl der im MPI-Standard [34] festgelegten Menge an Funktionen umfaßte die Implementierung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten genetischen Algorithmen nur einen bescheidenen Ausschnitt. Eine umfangreichere Anwendung von MPI-Funktionen war bei der gegebenen Problemstellung nicht notwendig. Somit soll der anschließende Abschnitt dazu dienen, die benötigten MPI-Funktionen im Rahmen ihrer Anwendung innerhalb des Programmcodes zu beschreiben sowie allgemein Hinweise zur Vermeidung von Problemen im Zusammenhang von Parallelcodes zu geben. Anhand einzelner Codefragmente werden im folgenden eine Übersicht über die im Zuge der Programmentwicklung verwendeten MPI-Befehle gegeben werden. Dazu ist auch jeweils die Syntax der einzelnen Befehle aufgeführt, wie sie auch in [34], zu finden ist.

1.4.2 Start des Programms – Etablieren der MPI-Umgebung

Am Beginn eines mit MPI parallelisierten Programmes muß die MPI-Umgebung etabliert und am Ende wieder aufgehoben werden. Unabhängig von der Aufgabe des Programms ist dies unabdingbare Voraussetzung. Der Aufruf erfolgt durch

```
mpirun -np x programm argumente
```

Dabei bezeichnet np die Anzahl der zu startenden Prozesse, programm das zu startende Programm und argumente die dem Programm ggf. zur Startzeit zu übergebenden Werte.

```

call MPLINIT ( ierr )
call MPLCOMM_RANK (MPLCOMM_WORLD, myid, ierr )
call MPLCOMM_SIZE (MPLCOMM_WORLD, numprocs, ierr )

c
c
c  HIER BEFINDET SICH DAS PROGRAMM
call MPLABORT

c
c

call MPLFINALIZE ( ierr )
```

Listing 1.1: Etablieren und Beenden der MPI-Umgebung.

Die Prozesse innerhalb des Kommunikators `MPI_COMM_WORLD` werden beginnend von 0 fortlaufend numeriert. Der Prozeß von dem aus die MPI-Umgebung etabliert wird, heißt der `root` Prozeß und trägt die Ordnungsnummer 0. Er fungiert innerhalb des genetischen Algorithmus stets als Master. Alle Prozesse müssen die drei Funktionen `MPI_INIT`, `MPI_COMM_RANK` und `MPI_COMM_SIZE` rufen. Durch den Aufruf von `MPI_INIT` (Tab. 1.5) wird die MPI-Umgebung initialisiert. Anschließend wird jedem vorhandenen Prozeß innerhalb des Kommunikators `MPI_COMM_WORLD` durch die Funktion `MPI_COMM_RANK` (Tab. 1.7) eine Ordnungsnummer beginnend bei 0 in der Variablen **myid** zugewiesen. Ein Kommunikator ist eine Menge von MPI-Prozessen. Der Kommunikator `MPI_COMM_WORLD` ist die Menge aller MPI-Prozesse eines Programms. Schließlich wird mittels `MPI_COMM_SIZE` (Tab. 1.8) die Größe des Kommunikators `MPI_COMM_WORLD`, d.h. die Anzahl der Prozesse innerhalb des Kommunikators bestimmt und in der Variablen **numprocs** abgelegt. Damit ist die Initialisierung der MPI-Umgebung abgeschlossen. Am Ende des Parallelcodes wird von allen Prozessen durch den Aufruf von `MPI_FINALIZE` (Tab. 1.6) die MPI-Umgebung wieder beendet. Der Aufruf von `MPI_ABORT` (Tab. 1.9) durch einen Prozeß beendet die MPI-Umgebung vorzeitig.

`MPI_INIT` (ierr)

Output Parameter

ierr: Fehlercode

Tabelle 1.5: Syntax der MPI-Funktion zur Initialisierung der MPI-Umgebung.

`MPI_FINALIZE` (ierr)

Output Parameter

ierr: Fehlercode

Tabelle 1.6: Syntax der MPI-Funktion zur Beendigung der MPI-Umgebung.

`MPI_COMM_RANK` (comm, rank, ierr)

Input Parameter

comm: Kommunikator (handle, `MPI_Comm`)

Output Parameter

rank: rank of calling process in group comm

ierr: Fehlercode

Tabelle 1.7: Syntax der MPI-Funktion zur Zuweisung einer Prozeßnummer.

Synchronisation

Die Etablierung einer MPI-Umgebung schafft zwar einen `root`-Prozeß mit der Identifikationsnummer 0, aber welcher aus einer gegebenen Menge von Prozessen dies ist, hängt davon ab, wer die entsprechende Programmanweisung als erster erreicht. Und auch hernach hat die Identifikationsnummer eines MPI-Prozesses nichts mit einer Reihenfolge im Programmablauf gemein. Um dies zu belegen reicht eine einfache FORTRAN-Anweisung aus, die einen Text auf die Standardausgabe – gewöhnlich der Bildschirm – ausgibt. Zuvor dient die MPI-Anweisung `MPI_GET_PROCESSOR_NAME` dazu die anschließende Meldung mit Sinn zu erfüllen. Der

MPLCOMM_SIZE (comm, size, ierr)

Input Parameter

comm: Kommunikator (handle, MPI_Comm)

Output Parameter

size: Anzahl der Prozesse in der Gruppe comm

ierr: Fehlercode

Tabelle 1.8: Syntax der MPI-Funktion zur Bestimmung der Kommunikatorgröße.

MPLABORT (comm, errorcode, ierr)

Input Parameter

comm: Kommunikator (handle, MPI_Comm)

errorcode: Fehlercode (integer)

Tabelle 1.9: Syntax der MPI-Funktion zum Abbruch der MPI-Umgebung.

Aufruf dieser Funktion ist eine nützliche Methode, um die Elemente eines etablierten Kommunikators wie MPI_COMM_WORLD (Tab. 1.10) zu bestimmen und liefert zu jedem MPI-Prozeß des Kommunikators den Namen des Prozessors, auf dem der Prozeß gestartet wurde. Speziell zu diagnostischen Zwecken ist die Ausgabe der Prozessor-Namen sinnvoll. Betrachtet man dazu

```
call MPLGET_PROCESSORNAME (procname, resultlen, ierr)
      write (6, "(a,i3,a,i3,a,a,a)" ) "Process ", myid, " of ",
&      numprocs, " on ", trim (procname), " is alive"
```

Listing 1.2: Kommandoausführung in unbestimmter Reihenfolge.

das Codefragment nach Listing 1.2, so werden die MPI-Prozesse, die hierher gelangen, die folgenden Befehle abarbeiten. Allerdings macht sich als ein unerwünschter Nebeneffekt die nicht determinierte Reihenfolge bemerkbar, in der die MPI-Prozesse dies tun: Jeder MPI-Prozeß führt die FORTRAN-Anweisung **write(6,...)**... genau dann aus, wenn er die entsprechende Stelle im Programm erreicht hat. Das geschieht **nicht** notwendigerweise in der Reihenfolge ihrer Prozeßnummer. Vielmehr gewärtigt man eine eher zufällige Reihenfolge der Ausgabe und gegebenenfalls sogar Überschneidungen der Ausgaben verschiedener Prozesse. Die Variante gemäß Listing 1.3 erzwingt eine bestimmte Reihenfolge der MPI-Prozesse auf folgende Weise: Eine FORTRAN-**do**-Schleife wird von allen MPI-Prozessen so oft durchlaufen, wie es der Anzahl der Prozesse entspricht. Allein mit der write-Anweisung ergäbe sich eine Situation wie in Variante Listing 1.2, jedoch erhielte man die Ausgabe jedes MPI-Prozesses nun sogar nicht nur einmal, sondern entsprechend der Anzahl aller Prozesse innerhalb des Kommunikators MPI_COMM_WORLD. Eine Synchronisation aller MPI-Prozesse wird nun durch den Aufruf von MPI_BARRIER (Tab. 1.11) erreicht, denn an dieser Barriere werden alle Prozesse so lange aufgehalten, bis auch der letzte Prozeß sie erreicht hat. Zunächst treten alle MPI-Prozesse in die **do**-Schleife ein und werden dort an der Barriere aufgehalten. Sind alle Prozesse an dieser Stelle des Programms angekommen, durchlaufen sie alle einmal die Schleife, jedoch wird nur dem Prozeß mit der Ordnungsnummer 0 gestattet, seinen Prozessor-Namen auszugeben. Alle Prozesse werden jedoch erneut an der Barriere aufgehalten, bis der letzte die Schleife durchlaufen hat. Nun beginnt der Schleifendurchlauf aller MPI-Prozesse erneut, und jetzt ist der Prozeß mit der Ordnungsnummer 1 mit der Ausgabe


```

    call MPLGET_PROCESSOR_NAME (procname, resultlen, ierr)
do i = 0, numprocs-1
    call MPLBARRIER (MPLCOMMLWORLD, ierr)
    if (myid .eq. i) then
        write (6, "(a,i3,a,i3,a,a,a)" ) "Process ", myid, " of ",
&    numprocs," on ", trim (procname)," is alive"
    end if
end do

```

Listing 1.3: Kommandoausführung in erzwungener Reihenfolge.

MPLGET_PROCESSOR_NAME (name, resultlen, ierr)

Output Parameter

name:	Kennzeichner des aktuellen nodes (string)
resultlen:	Länge (in druckbaren Zeichen) von name (integer)
ierr:	Fehlercode (integer)

Tabelle 1.10: Syntax der MPI-Funktion zur Bestimmung des Prozessornamens.

an der Reihe. Auf diese Weise geschieht die Ausgabe des Prozessor-Namens nur durch jeweils genau einen MPI-Prozeß, und die **do**-Schleife determiniert die Reihenfolge.

Dieses einfache Beispiel zeigt die gesamte Tragweite der Schwierigkeiten auf, in die man sich bei der Programmierung eines Parallelcodes begibt. Ein- und Ausgabe, sowie die Möglichkeit Fehler im Programmcode aufzuspüren, sind Notwendigkeiten, die mit der Parallelisierung vereinbar gelöst werden müssen. Trivial ist es, jeden Prozeß Kommentare über seinen gegenwärtigen Ort im Programm sowie über den Erfolg oder Mißerfolg einer Operation auszugeben. Dazu existiert ein FORTRAN-Befehl **flush**, der das Leeren eines Dateipuffers, d.h. das Schreiben in eine Datei, bewirkt. Durch seine Anwendung erzwingt man die Ausgabe von Meldungen des Programms zum Zeitpunkt ihrer Entstehung. Dies wirkt auf einen Prozeß unabhängig von einer MPI-Umgebung. Geschieht dies innerhalb eines Parallelcodes, dürfen diese Ausgaben nicht an demselben Ort – dieselbe Datei – geschehen, um den Ursprung der jeweiligen Meldung sicher determinieren zu können (1.2, 1.3).

Jedem MPI-Prozeß kann eine eigene Datei zugeordnet werden, in der er ablegt, was er mitzuteilen hat. Damit erreicht man jedoch schnell Größenordnungen jenseits von Hundert. Zu beachten bleibt, ob FORTRAN eine solche Anzahl von Dateien gleichzeitig geöffnet halten kann und ein flush dann zuverlässig funktioniert. Als Ausweg bleibt, jede Datei zu öffnen, mit einem flush die Ausgabe zu erzwingen und die Datei unmittelbar danach wieder zu schließen. Die einzig sinnvolle Lösung für diese Probleme ist, sie ausnahmslos zu vermeiden. Das bedeutet für einen Parallelcode der wie hier nach einem Master-Slave-Schema arbeitet, die Slaves taubstumm bezüglich der Außenwelt zu lassen. Alles, was ein Slaveprozeß an Ein- oder Ausgabe tätigt, kommuniziert er ausnahmslos mit dem Master. Nur der Master hält die Dateien permanent geöffnet, die unbedingt gebraucht werden und versieht, wenn nötig eine dort abgelegte Meldung mit der Nummer des Prozesses, von der sie stammt. Umgekehrt übernimmt der Master das Einlesen aller für den Programmablauf notwendigen Daten und sendet diese an die Slaves. Dadurch sind der Programmfluß und die Kommunikation mit der Außenwelt maximal voneinander entkoppelt.

MPI_BARRIER (comm, ierr)

Input Parameter

comm: Kommunikator (handle)

Tabelle 1.11: Syntax der MPI-Funktion zur Barriersynchronisation.

Jegliche Fehlersuche ist sonst auf reines Probieren reduziert. Im Rahmen der implementierten Algorithmen konnte der Bedarf an Dateien zur Überwachung des Programmstatus somit auf genau eine reduziert werden, zu diagnostischen Zwecken wurde eine Datei eingerichtet, in die der Masterprozeß zur jeweiligen Zeit schreibt, welche Aufgabe er welchem Slave zugeteilt hat bzw. welcher Slave welche Aufgabe beendet hat und wie lange dies gedauert hat. Fehler, die auf dem Code beruhen, die die MPI-Prozesse parallel durchlaufen, die jeder MPI-Prozeß aber dabei für sich abarbeitet, lassen sich mit diesem Schema jedoch nicht erfassen. Insgesamt bleiben während der Optimierungsläufe lediglich zwei Dateien permanent geöffnet, wobei an die zweite Datei als Protokoll des evolutionären Fortschrittes die Energie des Clusters mit der aktuell tiefsten Energie angefügt wird.

1.4.3 Datenstrukturen

Standard Datentypen

MPI Datentyp	Fortran Datentyp
MPI_BYTE	CHARACTER
MPI_CHARACTER	COMPLEX
MPI_COMPLEX	DOUBLE_PRECISION
MPI_DOUBLE_PRECISION	INTEGER
MPI_INTEGER	LOGICAL
MPI_LOGICAL	
MPI_PACKED	REAL
MPI_REAL	

Tabelle 1.12: Vergleich der Standard Datentypen MPI ↔ FORTRAN.

Neben den Standard Datentypen, die FORTRAN kennt, existieren für MPI noch die Datentypen MPI_BYTE und MPI_PACKED, die im folgenden jedoch nicht relevant sind. Wiewohl ab FORTRAN 90 die Möglichkeit besteht, neue Datentypen zu definieren, deren Komponenten sowohl einzelne Variablen als auch Arrays von Standardvariablen sein können.

Datenstrukturen in FORTRAN

Für des Problem der Geometrieoptimierung von Wasserclustern bietet es sich an, diejenigen Daten, die einen Wassercluster vollständig charakterisieren, zu einer Einheit zusammenzufassen. Sei mit *nmolcl* die Maximalanzahl der Moleküle pro Cluster bezeichnet. Dann sind zwei Felder nötig, um die Koordinaten der einzelnen Moleküle bzw. Atome aufzunehmen. Einerseits sind die Wassercluster repräsentiert in einem Feld **rig**, das *nmolcl* · 7 Elemente vom Typ double precision enthält. Das sind die 3 kartesischen Koordinaten der Massenmittelpunkte der Moleküle sowie 3

Euler-Winkel, die die Orientierung der Wassermoleküle im Raum beschreiben. Das jeweils siebente Element enthält den Beitrag der potentiellen Energie nach Maßgabe des TIP4P-Potentials des betreffenden Moleküls zur gesamten potentiellen Energie des Wasserclusters. Daneben existiert das Feld **flex**, welches aus *nmolcl*·9 Elementen des Typs double precision besteht. In ihm sind die kartesischen Koordinaten aller Atome eines Wasserclusters nach Maßgabe des TTM2-F-Potentials zusammengefaßt. Desweiteren wird noch eine double-precision-Variable **enrgy** benötigt, die die Energie des Wasserclusters auf der Basis des TTM2-F-Potentials enthält, sowie eine integer-Variable **mntnt**, die innerhalb des GA eine Aussage darüber enthält, ob das entsprechende Individuum, d.h. der Wassercluster, ein Mutant ist oder nicht. Um schließlich Informationen über den Programmablauf spezifisch für jeden einzelnen Wassercluster zu sammeln, ist für jeden Cluster ein Feld von 10 character-Variablen der Länge 80 vorgesehen (**messages**). Relevante Informationen sind die Laufzeit einzelner Operationen, sowie Aussagen über das Gelingen oder Nichtgelingen einer genetischen Operation.

Die Einführung von Datenstrukturen, wie es ab FORTRAN 90 [35; 36] möglich ist, verbessert die Lesbarkeit des Programmcodes drastisch, indem an vielen Stellen Verkürzungen möglich werden. Ein Programmcode mit derselben Aufgabe geschrieben in FORTRAN 77 [37] ist deutlich unübersichtlicher. Einerseits benötigt der Aufruf einer Funktion oder Subroutine nur noch die gesamte Datenstruktur als Argument, andererseits Zuweisungen direkt zwischen verschiedenen Datenstrukturen derselben Art. Es entfallen die explizite Programmierung der Zuweisungsoperationen zwischen verschiedenen Teilen von Feldern mittels impliziter oder expliziter **do**-Schleifen. Das Kopieren der Daten eines Clusters erfolgt direkt – Zuweisungen zwischen einzelnen Komponenten oder Arrays über implizite oder explizite **do**-Schleifen entfallen. In FORTRAN ist die

```

type coords
  sequence
    double precision, dimension (nmolcl, 7) :: rig
    double precision, dimension (nmolcl, 9) :: flex
    double precision :: enrgy
    integer :: mntnt
c additional variables for more detailed output
    character (len = 80), dimension (10) :: messages
end type coords

```

Listing 1.4: Beispiel der Typdefinition einer Datenstruktur in FORTRAN.

Bereitstellung einer Datenstruktur zur Benutzung zweistufig. Zuerst muß der neue Datentyp definiert werden. Mit der FORTRAN-Datenstruktur coords (Listing 1.4) ist die Zusammenfassung der Daten, die einen Wassercluster charakterisieren, im Rahmen des entwickelten Programmes, realisiert worden. Bei der Übersetzung des Programms zwingt das Schlüsselwort **sequence** den Compiler, die einzelnen Strukturkomponenten genau in der angegebenen Reihenfolge aneinanderzureihen. Dies ist entscheidend für die spätere Abbildung dieser FORTRAN-Datenstruktur auf einen korrespondierenden Datentyp in MPI. Instanzen der so definierten Datenstruktur sind dann sowohl einzeln als auch als Feld erzeugbar (Listing 1.5).

```

type (coords), dimension (nclgn) :: cluster
type (coords) :: mate

```

Listing 1.5: Beispiel der Vereinbarung einer Datenstruktur in FORTRAN

Datenstrukturen mit MPI

Im Gegensatz zum Ablauf in FORTRAN ist der Prozeß bis zu Verwendbarkeit eines Strukturtyps innerhalb von MPI dreistufig. Dazu stehen drei MPI-Funktionen zur Verfügung (Tab. 1.13, 1.14, 1.15). Im Falle des vorliegenden Programms kommt der erstgenannten eine entscheidende Bedeutung zu. Den Prozessen innerhalb von MPI_COMM_WORLD muß bekannt sein, welche Ausdehnung die einzelnen Strukturkomponenten im Speicher des Computers einnehmen und in welcher Reihenfolge sie angeordnet sind.

Ablauf der Typdefinition von Strukturen innerhalb von MPI

MPI_GET_ADDRESS (location, address, ierr)

Input Parameter

location: location in caller memory (choice)

Output Parameter

address: address of location (integer(kind=MPI_ADDRESS_KIND))

ierr: Fehlercode (integer)

Tabelle 1.13: Syntax der MPI-Funktion zur Bestimmung der Anfangsadresse einer Variablen im Speicher.

MPI_TYPE_CREATE_STRUCT (count, array_of_blocklengths, array_of_displacements, array_of_oldtypes, newtype, ierr)

Input Parameter

count: Anzahl der Datenblöcke (integer)

blocklengths: Anzahlen der Elemente der pro Block (array of integers)

displacements: Offset des n-ten Blocks in Byte (array of displacements)

oldtypes: Datentyp des n-ten Blocks (array of handles)

Output Parameter

newtype: neuer Datentyp (handle)

ierr: Fehlercode (integer)

Tabelle 1.14: Syntax der MPI-Funktion zur Erzeugung eines Strukturprototypen.

Es sei zuvor ein Feld von FORTRAN-Datenstrukturen mit Namen **cluster** erzeugt worden. Dann kann die folgende Abbildung dieses Datentyps auf einen MPI-Datentyp mit Namen **mpi_geo** sowohl für einzelne Instanzen als auch für Instanzen in Gestalt von Feldern angewendet werden. Ein Feld mit Namen **displ** (kurz für displacements) dient zur Aufnahme der Speicheradressen der einzelnen Komponenten der FORTRAN-Datenstruktur **coords**. Mit den ersten fünf Aufrufen von MPI_GET_ADDRESS werden die Speicheradressen des Beginns der fünf Komponenten der FORTRAN Datenstruktur coords ermittelt. Der sechste Aufruf von MPI_GET_ADDRESS ermittelt dann die Speicheradresse, an der der Beginn der ersten Strukturkomponente der folgenden Datenstruktur vom Typ **coords** liegt. Aus diesen Speicheradressen kann durch einfache

MPLTYPE_COMMIT (datatype, ierr)

Inout Parameter	
datatype:	Name des neuen Datentyps (handle)
Output Parameter	
ierr:	Fehlercode (integer)

Tabelle 1.15: Syntax der MPI-Funktion zur Bekanntgabe eines neuen MPI-Datentyps.

Differenzbildung der Anfangsadressen aufeinanderfolgender Strukturkomponenten die Ausdehnung der Komponenten im Speicher berechnet werden.

Ein Aufruf von `MPLTYPE_CREATE_STRUCT` erzeugt den Prototypen der gewünschten Struktur, wobei die Anzahlen der zugrundeliegenden MPI-Datentypen sowie die Ausdehnungen der Strukturkomponenten als Argumente mit übergeben werden. Ferner sind noch die korrespondierenden MPI-Datentypen zu übergeben. Da es sich bei den FORTRAN-Datenstrukturen um Elemente eines Feldes handelt, muß der letzte mit `MPLTYPE_CREATE_STRUCT` übergebene Datentyp `MPL_UB` sein, um das eventuelle Auftreten von Füllbytes zwischen dem Ende der letzten Strukturkomponente von **cluster(1)** und der ersten Strukturkomponente von **cluster(2)** zu ermöglichen. Hierin liegt eine mögliche Fehlerquelle, denn bei Einzelvariablen vom Typ **mpi_geo** ist das nicht nötig. Im Anschluß braucht lediglich `MPLTYPE_COMMIT` aufgerufen zu werden, um den neuen Datentyp **mpi_geo** innerhalb der MPI-Umgebung zur Verfügung zu stellen. Diese gesamte Prozedur ist von allen MPI-Prozessen des Kommunikators, innerhalb dessen der neue Datentyp zur Verfügung stehen soll, zu durchlaufen. Im vorliegenden Falle mithin vom Master und allen Slaveprozessen. Bei der Bestimmung der Adressen der einzelnen Strukturkomponen-

```

call MPLGET_ADDRESS ( cluster(1)%rig , displ(1), ierr )
call MPLGET_ADDRESS ( cluster(1)%flex , displ(2), ierr )
call MPLGET_ADDRESS ( cluster(1)%enrgy , displ(3), ierr )
call MPLGET_ADDRESS ( cluster(1)%mnt , displ(4), ierr )
call MPLGET_ADDRESS ( cluster(1)%messages , displ(5), ierr )
call MPLGET_ADDRESS ( cluster(2)%rig , displ(6), ierr )

call MPLTYPE_CREATE_STRUCT ( 6, (/ nmolcl*7, nmolcl*9, 1, 1, 800, 1/),
& (/ displ(1)-displ(1), displ(2)-displ(1), displ(3)-displ(1),
& displ(4)-displ(1), displ(5)-displ(1), displ(6)-displ(1)/),
& (/MPLDOUBLE_PRECISION, MPLDOUBLE_PRECISION,
& MPLDOUBLE_PRECISION, MPLINTEGER, MPLCHARACTER,
& MPLUB/), mpi_geo, ierr )

call MPLTYPE_COMMIT ( mpi_geo , ierr )

```

Listing 1.6: Abbildung des FORTRAN-Datentyps `coords` auf einen korrespondierenden MPI-Datentyp `mpi_geo`.

ten (Listing 1.6) ist darauf zu achten, daß, wenn diese Struktur auch Element eines Arrays sein soll, die Adresse ihres oberen Endes als MPI-Datentyp `MPL_UB`, d.h. `MPL_upper_bound` verein-

bart werden muß [34]. Entsprechend der jeweiligen MPI-Implementation werden zwischen dem Ende des letzten Elementes einer Struktur und dem Beginn des ersten Elementes der im Array folgenden Struktur Füllbytes eingefügt. Die MPI-Bibliothek folgt den Alignmentsregeln des Zielsystems, jedoch können verschiedene Compileroptionen verschiedene Alignmentsregeln implizieren. `MPI_LB` (lower bound) und `MPI_UB` (upper bound) sind Pseudodatentypen, die keinen Speicherplatz beanspruchen und somit die Größe eines Datentyps nicht beeinflussen, allerdings ändern sie die Ausdehnung des Datentyps.

1.4.4 Kommunikation in MPI

Bei der Entwicklung des Programms zur globalen Optimierung in der Parallelversion waren Wechselwirkungen zwischen dem parallelisierten Problem und MPI auszuloten. Das betraf einerseits die Prozeßtopologie und zum anderen die Auswahl des am besten geeigneten Kommunikationsmodells. In bezug auf die Prozeßtopologie war das sternförmige Master-Slave-Modell das intuitiv nächstliegende und am einfachsten zu implementierende Modell. Zwei Faktoren spielen dabei die letztlich entscheidende Rolle.

Einerseits ist das die auf der zur Verfügung stehenden Hardware typischerweise zur Verfügung stehende Maximalanzahl von CPUs und andererseits das Verhältnis der Zeitintervalle für einzelne Punkt-zu-Punkt-Kommunikationen zwischen den MPI-Prozessen und der Lösung der einzelnen Optimierungsaufgabe. Typischerweise waren auf den zur Verfügung stehenden Rechnern mehr zwischen 16 und 64 CPUs in Gebrauch. Um über den Ablauf des Algorithmus eine bessere Kontrolle zu behalten, wurden dem Masterprozeß keine Optimierungsaufgaben übertragen, d.h. im schlechtesten Fall ist der Verlust an produktiven Prozessen $1/16 \approx 6\%$, was in Anbetracht des gezeigten Geschwindigkeitszuwachses von 100 % akzeptabel erscheint. Man betrachte dazu noch einmal den generationsbasierten Algorithmus. Intuitiv ergibt eine Parallelisierung die Verteilung der Optimierungsaufgaben vom Master auf die Slaves sowie das darauffolgende Einsammeln der Ergebnisse im Tausch gegen neue Optimierungsprobleme. Unabhängig von der Dauer der Lösung des einzelnen Optimierungsproblems ist dieser Algorithmus in bezug auf die Reihenfolge streng determiniert und damit auch strikt reproduzierbar, wenn jedem Optimierungsproblem ein eigener Strom von Zufallszahlen zugeteilt wird. Der asynchrone Algorithmus durchbricht diese Wiederholbarkeit, weil bei einer Wiederholung desselben Optimierungslaufes nicht garantiert werden kann, daß ein einzelner Prozeß nach derselben Zeit wie im vorhergehenden Lauf seine Aufgabe beendet, so könnten selbst gleichzeitig zur Berechnung ablaufende Prozesse des Betriebssystems zu einer Zeitverschiebung führen. Jede Zuteilung einer Optimierungsaufgabe kann der Master jedoch nur aufgrund der momentanen Liste der Gesamtpopulation vornehmen. Ein Algorithmus, der alle MPI-Prozesse als gleichwertig behandelt, entfernte sich sogar vom Einzelpopulationsmodell. Vorstellbar wäre die Aufteilung einer Population auf alle Prozesse oder die Verteilung von Kopien der einen Population auf alle Prozesse mit der Notwendigkeit der Interpopulationsmigration. Wegen der nicht vorhersagbaren Dauer einer Optimierungsaufgabe ergäbe sich die Notwendigkeit, diese Migrationen geeignet zu koordinieren. Allerdings ist die Vergleichbarkeit zwischen dem bisherigen generationsbasierten Algorithmus und diesem Algorithmus nicht so gut zu begründen, wie im Fall der tatsächlich implementierten Variante im Master-Slave-Modell.

Beim Zeitverhältnis zwischen Kommunikationsdauer und Dauer der einzelnen Optimierung war eine Analyse der verschiedenen von MPI verwendeten Kommunikationsmodelle und Modi zu berücksichtigen. Oberste Priorität hatte die Prüfung auf das eventuelle Auftreten des sogenannten Verhungerns von Slaveprozessen (worker starvation). Dazu betrachte man einen beliebigen

Zeitpunkt im Programmablauf, an dem der Master einem Slave ein Optimierungsproblem zusendet. Da die Dauer der Lösung einer Optimierungsaufgabe nicht vorhersagbar ist, kann eine statische Lastverteilung keine befriedigende Lösung sein. Daher war nach einer geeigneten Methode der Implementierung einer dynamischen Lastverteilung zu suchen. Hierbei muß der Master auf die Rückgabe der Daten von einem beliebigen Slaveprozeß warten. Beendet innerhalb dieser Wartezeit der zuvor bediente Slave seine Aufgabe, kann es wiederum er sein, dessen Ergebnis der Master im Austausch gegen eine neue Aufgabe entgegennimmt. Prinzipiell kann sich dies solange wiederholen, bis alle Optimierungsaufgaben gelöst sind und erst dann die anderen Slaveprozesse ihre Resultate abliefern können. Allerdings befand sich so die gesamte Last bei einem einzelnen Prozeß, die anderen sind verhungert. Eine Gerechtigkeit in diesem Sinne, die eine gleichmäßige Lastverteilung bewirkt, wird von MPI nicht garantiert, läßt sich aber durch die geeignete Wahl des Modus der Punkt-zu-Punkt-Kommunikation erreichen. Nun hat es sich gezeigt, daß die Dauer der Lösung eines typischen einzelnen Optimierungsproblems mehrere Größenordnungen länger dauert als die typische Kommunikationsdauer innerhalb der MPI-Umgebung. Deshalb konnte schon durch den Einsatz der einfachsten blockierenden Send- und Empfangsoperationen die inhärente Ungerechtigkeit maskiert und eine dynamische Lastverteilung erreicht werden. Die zur Punkt-zu-Punkt-Kommunikation angewandten Send- und Empfangsfunktionen sind vom sogenannten blockierenden Typ. `MPI_SEND` und `MPI_RECV` (vgl. Tab. 1.16, 1.17) erwarten als erstes Argument einen Puffer und als zweites dessen Größe. Blockierend bedeutet, daß mit der Rückkehr der Kontrolle zum aufrufenden Prozeß alle Ressourcen, die benötigt wurden, wie z.B. der Puffer, für neue Operationen zur Verfügung stehen. Demgegenüber bedeutet nichtblockierend, daß die Kommunikationsanweisung die Kontrolle zurückgibt, bevor die Ressourcen wieder benutzt werden können [29]. Ferner sind diese Kommunikationsanweisungen vom Standardmodus. Daneben gibt es z.B. noch den synchronen und den gepufferten Modus.

`MPI_SEND` (buf, count, datatype, dest, tag, comm, ierr)

Input Parameter

buf:	Startadresse des Sendepuffers (choice)
count:	Anzahl der Elemente im Sendepuffer (integer)
datatype:	Datentyp des Sendepuffers (handle, <code>MPI_Datatype</code>)
dest:	rank des Zieles (integer)
tag:	Nachricht (integer)
comm:	Kommunikator (handle, <code>MPI_Comm</code>)
ierr:	Fehlercode (integer)

Tabelle 1.16: Syntax der MPI-Funktion zum blockierenden Senden.

Die ersten fünf Argumente dieser Funktionen sollen hier noch etwas genauer beleuchtet werden. Eine Nachricht in MPI besteht aus einer Hülle und dem eigentlichen Inhalt. In den drei ersten Argumenten erwarten die beiden Funktionen einen Puffer, dessen Größe sowie den enthaltenen Datentyp. Dabei muß die volle Größe des Puffers nicht ausgeschöpft werden. Mithin kann auch eine leere Nachricht verschickt werden. Als viertes Argument ist der Empfänger- bzw. Absenderprozeß einzutragen, und schließlich ist das fünfte Argument ein **tag**, eine Markierung in Gestalt einer ganzen Zahl. Der Austausch von Daten zwischen verschiedenen Prozessen wird erst dann mit Sinn erfüllt, wenn dem Empfänger mitgeteilt wird, wie mit den Daten verfahren werden soll. Mit den im vorliegenden Programm verwendeten Datenstrukturen besteht die Möglichkeit, auch komplexere Anweisungen in diese selbst einzubetten. Sind die versandten Daten jedoch

MPI_RECV (buf, count, datatype, source, tag, comm, status, ierr)

Input Parameter

count:	Maximalanzahl der Elemente im Empfangspuffer (integer)
datatype:	Datentyp der Elemente Empfangspuffers (handle)
source:	rank of source (integer)
tag:	Nachricht (integer)
comm:	Kommunikator (handle)

Output Parameter

buf:	Startadresse des Empfangspuffers (choice)
status:	status object (Status)
ierr:	Fehlercode (integer)

Tabelle 1.17: Syntax der MPI-Funktion zum blockierenden Empfangen.

Standardvariablen, z.B. ein Feld von double-precision-Variablen, kann nur der **tag** dazu dienen, dem Zielprozeß mitzuteilen, was mit den Daten zu geschehen hat. Insbesondere kann eine leere Nachricht dazu verwendet werden, nur einen **tag** zu übermitteln (Listing 1.7).

Der Programmcode entkoppelt Master- und Slaveprozesse bis auf den Austausch der Clusterdaten vollständig. Dateioperationen sowie Eingabe von Parametern und Ausgabe von Statusmeldungen sind allein dem Masterprozeß vorbehalten, die Slaves sind gleichermaßen nach außen taubstumm. Am Beginn des Programms liest der Master eine Parameterdatei ein, die z.B. die Anzahl der Moleküle pro Wassercluster, die Populationsgröße, sowie weitere Parameter zur Steuerung des GA enthält. Durch den Aufruf von MPI_BCAST (Tab. 1.18) wird jeder relevante Wert den Slaves mitgeteilt, die also selbst nicht auf die besagte Datei zugreifen. Auch das Ein-

MPI_BCAST (buf, count, datatype, root, comm, ierr)

Input Parameter

count:	Anzahl der Elemente des Puffers (integer)
datatype:	Datentyp des Puffers (handle, MPI_Datatype)
root:	rank des Broadcast root-Prozesses (integer)
comm:	Kommunikator (handle, MPI_Comm)

Input/Output Parameter

buf:	Startadresse des Puffers (choice)
------	-----------------------------------

Output Parameter

ierr:	Fehlercode (integer)
-------	----------------------

Tabelle 1.18: Syntax der MPI-Funktion zum Senden einer Nachricht von einem MPI-Prozeß zu allen MPI-Prozessen der Gruppe comm.

lesen von Daten eines vorangegangenen Optimierungslaufes übernimmt allein der Master. Im weiteren Programmverlauf hält allein der Master alle Daten der Wassercluster und sendet einzelne Datensätze oder Paare – für das Crossover – an die Slaves und übernimmt von diesen die jeweiligen Ergebnisse zusammen mit den Statusinformationen. Die Statusinformationen sowie Statistiken über die momentane Aufgabenverteilung auf die Slaveprozesse werden wiederum nur vom Master in entsprechenden Dateien abgelegt. Selbstverständlich ist dann auch nur der Master derjenige Prozeß, der die Zwischen- und Endresultate, d.h. die Koordinaten der Wassercluster, in Dateien ablegt.

Nachdem der Masterprozeß die Parameterdatei eingelesen hat, in der u.a. die Anzahl der Iterationen/Generationen sowie die anzuwendenden Konvergenzschwellen und sonstige Parameter enthalten sind, teilt er jeden dieser Werte mittels `MPI_BCAST` an alle MPI-Prozesse mit. In Listing 1.7 ist der unmittelbar folgende Codeabschnitt gezeigt, der ebenfalls zur Initialisierungsphase des Programms gehört. Er steht exemplarisch für das gesamte Programm, denn jede Parallelphase sowohl im generationsbasierten als auch im asynchronen Algorithmus ist nach demselben Schema aufgebaut. Dies soll illustrieren, wie die Kommunikation zwischen den MPI-Prozessen verläuft und auf welche Art und Weise die Systemlast anflutet, eine gleichmäßige Lastverteilung erzeugt wird und die Last am Ende wieder abebbt.

In Abhängigkeit davon, ob ein zuvor beendeter Optimierungslauf fortgesetzt oder ein neuer gestartet werden soll, beginnt der Masterprozeß auf das Vorhandensein wiedereinzulesender Geometrien zu prüfen. Bei deren Anwesenheit wird nacheinander eine Geometrie eingelesen und zur erneuten Energieberechnung (Zeile 19) an einen Slave gesandt. Dies wiederholt sich solange, bis alle Slaves mit Arbeit versorgt sind. Falls ein Neustart geschehen soll, weist der Master alle Slaves dazu an, neue Zufallsgeometrien zu erzeugen und lokal zu optimieren (Zeile 22). Im Falle des asynchronen Algorithmus bilden typischerweise 80 Individuen die Population, doch beim generationsbasierten Algorithmus hat man es mit 20 oder 30 Individuen zu tun. Sollte die Anzahl der Slaveprozesse diese Zahl übersteigen, wird eine entsprechende Nachricht an die überzähligen Slaveprozesse gesandt (Zeile 29), die jene anweist, ihre Warteschleife zu verlassen und bis zum nächsten Aufruf von `MPI_BARRIER` vorzurücken (Zeile 128).

Zur Steuerung der Slaves werden **tags** eingesetzt, welche den Wert 0,1 oder 2 annehmen können und so den Slave anweisen, die entsprechende Operation durchzuführen. Alle Slaves befinden sich in einer Warteschleife mit einem initialen Aufruf von `MPI_RECV`. Das Argument „`MPI_ANY_TAG`“ fungiert dabei als Joker, der Slave soll ja gerade anhand des **tags** seine Aufgabe erkennen. Der **tag** 0 bewirkt ein umgehendes Verlassen der Warteschleife (Zeile 91). Andernfalls erzeugt der Aufruf von `MPI_WTIME` (Tab.1.19) die initiale Zeitmarke, um die Dauer der anschließenden Operationen zu messen. Ein **tag** 2 bewirkt die Berechnung der Ener-

`MPI_WTIME ()`
double precision

Tabelle 1.19: Syntax der MPI-Funktion zur Bestimmung der Zeit seit einem bestimmten Zeitpunkt.

gie einer Geometrie aus einer vorherigen Optimierung (Zeile 98). Im Erfolgsfall (**ifail**==0) wird nach einem Aufruf von `MPI_WTIME` die Zeit für die Energieberechnung ermittelt, in die Datenstruktur eingefügt und das Resultat an den Masterprozeß gesandt (Zeile 103). Der **tag** 1 erwirkt die Erzeugung und lokale Optimierung einer neuen Zufallsgeometrie (Zeilen 111-113). Auch hier dient der Aufruf von `MPI_WTIME` der Zeitmessung, und zusammen mit der in Laufzeit wird das Resultat an den Master gesandt (Zeile 117). Das Anfluten der Systemlast geschieht also nach einem statischen Verteilungsmuster.

Nun wartet der Master mit einem `MPI_RECV` auf die Rückgabe von Resultaten. Dies geschieht mit den beiden Jokervariablen `MPI_ANY_SOURCE` und `MPI_ANY_TAG`, also jeder Slaveprozeß nach jeder Operation kann sein Ergebnis abliefern (Zeile 34). Es erfolgt in Zeile 37 die Ermittlung des Absenders der Daten und sodann ein Kommentar (Zeile 39-45). Falls eine weitere alte Geometrie existiert, liest sie der Master ein und sendet sie an den nun untätigen Slave (Zeile 50, 51) bzw. sendet eine Anweisung zur Erzeugung einer weiteren Zufallsgeometrie (Zeile 54). Beides

jeweils gefolgt von einer Statusmeldung über den momentanen Zustand des Programms. Dies wiederholt sich solange, bis nur noch so viele Aufgaben verbleiben, wie Slaveprozesse vorhanden sind. Jetzt sammelt der Masterprozeß nur noch Resultate ein, und die Systemlast ebbt ab. Mit dem schon zuvor angewandten `MPI_RECV` und den Jokerargumenten `MPI_ANY_SOURCE` und `MPI_ANY_TAG` hört der Master auf jeden Slaveprozeß unabhängig von dessen Aufgabe (Zeile 62). Das jeweilige Ergebnis wird entgegengenommen, der Absender ermittelt (Zeile 65), eine Statusmeldung über das Programm geschrieben (Zeile 66-72) und dem Slaveprozeß mitgeteilt, die Warteschleife zu verlassen (Zeile 74). Der Master und die Slaveprozesse treffen sich schließlich am nachgelagerten `MPI_BARRIER`, wo alle Prozesse dann wieder synchronisiert sind. Diese Initialisierungsphase ist unabdingbar und identisch beim generationsbasierten und dem asynchronen Algorithmus. Aber an diesem Beispiel ist schon zu erkennen, wo das Programm unvermeidlich zu Wartezeiten führt. Sobald der erste Slaveprozeß auf sein an den Master gesandtes Resultat keine neue Aufgabe mehr zugewiesen bekommt, beginnt die Wartezeit. Im Vergleich zwischen den beiden Algorithmen ist dies für den generationsbasierten Algorithmus geradezu deletär. Jede Generation untergliedert sich in eine Crossover- und eine Nachbearbeitungsphase. Beide werden abgeschlossen mit einer Phase, in der die gesamte Systemlast zwar allmählich abebbt, aber die Wartezeit, während derer keine neuen produktiven Rechnungen unternommen werden können, die gesamte Spanne des Abebbens umfaßt (vgl. Abb. 1.29). Dies ist beim asynchronen Algorithmus vollkommen an das Programmende verschoben, d.h. dieses Abebben geschieht während der gesamten Laufzeit nur einmal.

Zunächst werde der Masterprozeß betrachtet. Neben seiner Rolle während der Selektion und des Nichings ist er verantwortlich für die Verteilung der Individuen auf die Slaves während beider Parallelphasen des Programms. Sobald ein Slave ein Ergebnis zurückliefert, erteilt ihm der Master eine neue Aufgabe, bis keine Aufgabe mehr übrig ist. Daraufhin wird der Slave angewiesen, bis zum Beginn der nächsten Phase abzuwarten. Um dies zu realisieren, ruft der Master die Funktion `MPI_RECV(...MPI_ANY_SOURCE...)`. Dies ist eine blockierende Kommunikation, d.h. der diese Funktion aufrufende Prozeß kann nicht weiter im Programm voranschreiten, sondern muß warten, bis ein anderer Prozeß ein passendes `MPI_SEND(...)` aufruft. Das Argument „`MPI_ANY_SOURCE`“ der Funktion `MPI_RECV` agiert dabei als Joker und gestattet es, jedem Prozeß (`SOURCE`) ein passendes `MPI_SEND(...)` aufzurufen. Das läßt vermuten, daß auf diese Weise MPI eine dynamische Lastverteilung implementiert, jedoch trügt der Schein an dieser Stelle [32].

Der Masterprozeß liest zunächst die Geometrien eines fortzusetzenden Optimierungslaufes ein oder oder sendet Anfragen zur Erzeugung neuer Zufallsgeometrien. Somit ist die Gesamtzahl der Aktionen die Summe aus alten und neuen Geometrien. Im Falle des asynchronen Algorithmus sind dies typischerweise 80. Da alle Aktionen in dieser Phase voneinander unabhängig sind, verteilt sich die Last idealerweise auf die entsprechende Anzahl von Slaveprozessen. Auf einem gegebenen Computer sind allerdings die Ressourcen entweder durch seine Gesamtzahl an Prozessoren oder durch eine vorgelagerte Queue eingeschränkt. Mithin ist dafür zu sorgen, daß nicht benötigte Slaveprozesse den aktuellen Programmblock verlassen und durch ein `MPI_BARRIER` bis auf weiteres aufgehalten werden. Im der Initialisierungsphase nachgelagerten parallelisierten Programmblock ist die Anzahl der Aktionen als Summe der genetischen Operationen Crossover, gerichtete Mutation und Orientierungsoptimierung gegeben, typischerweise mehrere 10^5 .

Solange die Zeit für eine Berechnung zwischen zwei Kommunikationen sich zeitlich in der Größenordnung bewegt, ist MPI unfair. Das Jokerargument `MPI_ANY_SOURCE` sichert dem ersten Prozeß, der `MPI_SEND(...)` aufruft, auch als erster gehört zu werden. Vielmehr geschieht dies in


```

31
32 c iteratively receive geos and send new ones until nslave are left
33     do i=1,ngeo-nslave_eff
34         call MPLRECV(cluster(i),1,mpi-geo,MPLANY_SOURCE,
35 &         MPLANY_TAG, MPLCOMM_WORLD,istatus,ierr)
36
37         j=istatus(MPLSOURCE)
38
39         if (istatus(MPLTAG).eq.1) then
40             write(67,fmt67)"..."
41         else if (istatus(MPLTAG).eq.2) then
42             write(67,fmt67)"..."
43         else
44             write(67,fmt67)"..."
45         end if
46
47         write(filen,"(a,(i3.3))")"restart/initial.",nslave_eff+i
48         inquire(exist=exists,file=filen)
49         if (exists.and.iresta.ne.0) then
50             call ingeo_flex(matel,nmol,filen,47)
51             call MPLSEND(matel,1,mpi-geo,j,2,MPLCOMM_WORLD,ierr)
52             write(67,fmt67)"..."
53         else
54             call MPLSEND(matel,0,mpi-geo,j,1,MPLCOMM_WORLD,ierr)
55             write(67,fmt67)"..."
56         end if
57
58     end do
59
60 c receive the last nslave geos
61     do i=ngeo-nslave_eff+1,ngeo
62         call MPLRECV(cluster(i),1,mpi-geo,MPLANY_SOURCE,
63 &         MPLANY_TAG, MPLCOMM_WORLD,istatus,ierr)
64
65         j=istatus(MPLSOURCE)
66         if (istatus(MPLTAG).eq.1) then
67             write(67,fmt67)"..."
68         else if (istatus(MPLTAG).eq.2) then
69             write(67,fmt67)"..."
70         else
71             write(67,fmt67)"..."
72         end if
73 c tell slaves to quit
74         call MPLSEND(matel,0,mpi-geo,j,0,MPLCOMM_WORLD,ierr)
75
76     end do

```

```

77 c cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
78 c END MASTER PART
79
80 c cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
81 c cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
82 c BEGIN SLAVE PART
83 c cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
84     else
85         do
86
87             call MPLRECV(matel,1,mpi_geo,0,MPLANY_TAG,
88 &             MPLCOMMLWORLD,istatus,ierr)
89
90 c exit if no further action is required
91     if(istatus(MPLTAG).eq.0) exit
92
93     mpi_starttime = MPLWTIME()
94
95 c calculate energy of received old geo
96     if(istatus(MPLTAG).eq.2) then
97
98         call oci(matel,1.0d0,nmol,0,0,ifail)
99
100        if(ifail.eq.0) then
101            mpi_runtime = MPLWTIME() - mpi_starttime
102            write(matel%messages(1),"(t2,f10.3)")mpi_runtime
103            call MPLSEND(matel,1,mpi_geo,0,2,MPLCOMMLWORLD,ierr)
104            cycle
105        end if
106    end if
107
108 c create random geo if MPLTAG = 1 or if ifail != 0 before
109
110    do
111        call rdgeo2_neu(matel,nmol)
112        call movcom_neu(matel,nmol)
113        call oci(matel,ftol,nmol,1,1,ifail)
114        if(ifail.eq.0) then
115            mpi_runtime = MPLWTIME() - mpi_starttime
116            write(matel%messages(1),"(t2,f10.3)")mpi_runtime
117            call MPLSEND(matel,1,mpi_geo,0,1,MPLCOMMLWORLD,ierr)
118            exit
119        end if
120    end do
121
122 end do

```


Kapitel 2

Globale Minima

2.1 TTM2-F Wassercluster

2.1.1 Die verwendeten Potentiale

Es existiert eine große Anzahl von Potentialen, die die intermolekulare Wechselwirkung von Wassermolekülen modellieren. Dazu gehören die Potentiale der TIP-Klasse [38] und die der TTM-Klasse [44; 46; 47]. Die globale Geometrieoptimierung von Wasserclustern stellt einen hohen Anspruch an die computertechnischen Ressourcen, dies insbesondere an deren Quantität. Aufgrund der weiter oben gezeigten, etwa quadratischen Skalierung des Optimierungsproblems mit der Anzahl der Moleküle ist die Erweiterung der globalen Minima des TTM2-F-Potentials auf den Größenbereich bis $n = 34$ beschränkt. Im Vergleich zu TIP4P-Wasserclustern ist zudem im Bereich bis $n = 30$ von einer Zunahme der Dauer der einzelnen lokalen Optimierungen um den Faktor 20 auszugehen [24]. Somit erhebt diese Arbeit in dem Größenbereich ab $n = 35$ nicht den Anspruch, globale Minimalstrukturen gefunden zu haben. Allerdings liefern die Resultate, die bis zu Clustergrößen von $n = 108$ Molekülen reichen, obere Schranken für die Energie der globalen Minima der entsprechenden Größen.

Innerhalb des gesamten Optimierungsprozesses wird z.B. die globale Orientierungsoptimierung auf der Basis des TIP4P-Potentials durchgeführt. Gewöhnlich bleiben Minimalstrukturen des TIP4P-Potentials auch stabil bei der Optimierung mit dem TTM2-F-Potential. Da auf eine globale Orientierungsoptimierung eine weitere lokale Optimierung unter Verwendung des TTM2-F-Potentials folgt, bedeutet diese Vorgehensweise eine legitime Zeitersparnis im Sinne des gesamten Optimierungsprozesses. Zusammen mit ihren Parametrisierungen sollen nun die beiden Potentiale besprochen werden.

Das TIP4P-Potential

Das TIP4P-Modell (TIP4P=Transferable Intermolecular Potential-4 Point) [38] beschreibt das Wassermolekül als starr mit einer OH-Bindungslänge von 0,9572 Å und einem HOH-Bindungswinkel von 104,52°. Als viertes Zentrum neben den Kernorten der Wasserstoffatome und dem Sauerstoffatom befindet sich längs der Winkelhalbierenden des HOH-Bindungswinkels das masselose M-Zentrum in einer Entfernung von 0,15 Å vom Sauerstoffatom (vgl. Reimers et al. [39]). Die vier Zentren sind mit Partialladungen besetzt, $q(\text{O}) = 0$, $q(\text{H}) = 0,52$ und im M-Zentrum $q(\text{M}) = -1,04$.

$$v_{nm} = \sum_{i \in m} \sum_{j \in n} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{A_{ij}}{r_{\text{OO}}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{\text{OO}}^6} \quad (2.1)$$

mit den Parametern $A = 1982972 \text{ kJ } \text{\AA}^{12}/\text{mol}$ und $C = 44,269 \text{ kJ } \text{\AA}^6/\text{mol}$

Eine Reihe empirischer Potentiale wie z.B. TIP3P, TIP4P, TIP5P verwenden feststehende Partialladungen und modellieren Vielteilchen-induzierte Polarisierung in der kondensierten Phase in Gestalt einer Mean-Field-Näherung. Sie gestatten eine gute Beschreibung von homogenem Wasser im Bulk. Verschiedene mit dem Wasser verbundene Phänomene gehen auf Verzerrungen der Wassermoleküle zurück. Als Beispiel seien hier die im Infraroten spektroskopisch beobachtbaren Streckschwingungsspektren erwähnt. Außerdem bewirken starke elektrische Felder von Ionen Verzerrungen der Wassermoleküle der sie umgebenden Hydrathülle.

Verschiedene Ansätze sind daher unternommen worden, Polarisierbarkeit in die Modellpotentiale zu integrieren. Dazu gehören unter anderem Arbeiten von Stillinger et al. [41] sowie Bernardo et al. [40]. Erstere bestimmten die Gestalt und Energie von Minimalstrukturen des Wasserdimers und -trimers sowie kleiner Hydrate $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1, \dots, 5$ und $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1, \dots, 4$ unter Anwendung des von ihnen entwickelten Potentials. Letztere haben sich ebenfalls mit dem Di- und Trimer des Wassers befaßt und zusätzlich aus MD-Simulationen OO-, OH- und HH-Verteilungsfunktionen gewonnen. Der Vergleich der Strukturdaten mit denen aus dem Experiment läßt eine gute Übereinstimmung erkennen. Schließlich ist das Charge-on-spring-Modell (COS/G2, COS/G3) zu erwähnen, das Yu et al. in [42] vorstellen. Es ist neueren Datums und kann sinnvoll als Modell im Bereich von Biopolymeren als klassisches, starres und polarisierbares Wassermodell angewandt werden. Die Polarisierbarkeit im TTM2-F-Modell ist neben der Flexibilität der Monomere in bezug auf die OH-Bindungslänge und den HOH-Bindungswinkel ein Grund für seine Anwendung im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

Das TTM2-F-Potential

Die Wassercluster in dieser Arbeit gründen sich alle auf Optimierungsläufe mit dem TTM2-F-Potential unter Verwendung einer lokalen Optimierungsroutine nach [43]. Alle globalen Orientierungsoptimierungen innerhalb der Optimierungsläufe verwendeten das TIP4P-Potential. Wassermonomere des TTM2-F-Potentials unterscheiden sich von denen des TIP4P-Potentials in mehreren Eigenschaften. Dabei bedeutet das Akronym TTM2-F: Thole type model II, flexible, nonlinear DMS (Dipole Moment Surface) [44].

Mit der Erkenntnis, daß sich intermolekulare Wechselwirkungen nicht durch wechselwirkende Punktdipole modellieren lassen, da die molekulare Polarisierbarkeit innerhalb der üblichen Distanzen Divergenzen aufweist, wurden bereits in [45] verschmierte Dipole eingeführt, um dieses Problem auszuschalten. Burnham et al. entwickelten darauf basierend das TTM-Potential (TTM: Thole Type Model) für das Wasser [46]. Wie im TIP4P-Modell beträgt dort die OH-Bindungslänge $0,9572 \text{ \AA}$ und der HOH-Bindungswinkel $104,52^\circ$. Als viertes Zentrum neben den Kernorten der Wasserstoffatome und dem Sauerstoffatom befindet sich längs der Winkelhalbierenden des HOH-Bindungswinkels das M-Zentrum (vgl. [39]) in einer Entfernung von $0,25 \text{ \AA}$ vom Sauerstoffatom. Drei der vier Zentren sind mit Partialladungen besetzt, $q(\text{O}) = 0$, $q(\text{H}) = +0,574e$ und im M-Zentrum $q(\text{M}) = -1,148e$. Das Potential ist unter Verwendung von Ab-Initio-Daten des Wasserdimers parametrisiert und wurde zur Untersuchung der Eigenschaften von Wasserclustern im Größenbereich von $n = 2$ bis $n = 21$ einschließlich eines Vergleiches

	TTM [47]	TTM2-R [44]	TTM2-F [44]
A [\AA^{12} kcal/mol]	$-8,1 \cdot 10^5$	$-1,1954 \cdot 10^6$	$-1,3296 \cdot 10^6$
B [\AA^{10} kcal/mol]	$2,8 \cdot 10^5$	$3,3642 \cdot 10^5$	$3,6326 \cdot 10^5$
C [\AA^6 kcal/mol]	$2,1 \cdot 10^3$	$-2,0418 \cdot 10^3$	$-2,1471 \cdot 10^3$

Tabelle 2.1: Parameter für den Lennard-Jones artigen OO-Wechselwirkungsterm. (Der in [44] aufgeführte Parameter B für TTM2-R unterscheidet sich von dem in [47] im Vorzeichen).

mit den TIP4P-Clustern aus [11] sowie MD-Simulationen von hexagonalem Eis Ih angewandt. Zwischen den Sauerstoffatomen verschiedener Wassermoleküle vermittelt ein Lennard-Jones artiger Term (Gl. 2.2) eine Wechselwirkung mit sphärischer Symmetrie.

$$U^{\text{Paar}} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \left[\frac{A}{r_{\text{OO}}^{12}} + \frac{B}{r_{\text{OO}}^{10}} + \frac{C}{r_{\text{OO}}^6} \right] \quad (2.2)$$

Die Werte der Parameter A , B und C finden sich in Tab. 2.1.

Eine spätere Neuparametrisierung des Zweikörperanteils des Potentials [47] konnte die absoluten Bindungsenergien von Wasserclustern mit $n = 2$ bis $n = 6$ mit einer Genauigkeit von weniger als 1 % im Vergleich mit MP2/CBS-Rechnungen reproduzieren.

Dieses TTM2-R mit R für engl. rigid=starr entspricht dem originären TTM-Modell [46]. Es parametrisiert das Wassermolekül als starr mit einem OH-Abstand von $0,9572 \text{ \AA}$ sowie einem HOH-Bindungswinkel von $104,52^\circ$. Als Vierzentrenmodell enthält es neben den Kernorten das M-Zentrum, $0,25 \text{ \AA}$ entfernt vom Sauerstoffatom entlang der Winkelhalbierenden des Moleküls in Richtung zu den beiden Wasserstoffatomen. Somit wird eine bessere Anpassung der Dipol- und Quadrupolmomente des Monomers gewährleistet. Partialladungen der Größe $+0,574e$ und $-1,148e$ sind lokalisiert an den Kernorten der Wasserstoffatome sowie am M-Zentrum; induzierte atomare Dipole und Massen sind an den Kernorten der Wasserstoffatome und des Sauerstoffatoms gelegen. Die vom TTM-Potential abweichenden Parameterwerte finden sich in Tab. 2.1. Schließlich stellt das TTM2-F-Modell eine Erweiterung des erwähnten TTM2-R-Modells dar, welches das Wassermolekül als flexibel modelliert [44]. Dabei wird die intramolekulare Potentialenergiehyperfläche um eine nichtlineare Dipolmomentfläche basierend auf der Arbeit von Partridge und Schwenke ergänzt [48].

Gleichgewichtsgeometrie des Wassermonomers ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \theta_{\text{HOH}} &= 104,508^\circ, \quad r_{\text{HO}}^0 = 0,95784 \text{ \AA} \\ \mathbf{r}_\text{M} &= \mathbf{r}_\text{O} + \frac{\gamma}{2}(\mathbf{r}_{\text{H}_1\text{O}} + \mathbf{r}_{\text{H}_2\text{O}}) \quad \text{mit} \quad \mathbf{r}_{\text{H}_1\text{O}} = \mathbf{r}_{\text{H}_1} - \mathbf{r}_\text{O} \end{aligned}$$

Ferner wird die Dipolmomentfläche DMS beschrieben durch:

$$\begin{aligned} V^{\text{emp}} &= c^{5Z} V^{5Z}(r_1, r_2, \theta) + c^{\text{core}} \Delta V^{\text{core}}(r_1, r_2, \theta) + c^{\text{basis}} \Delta V^{\text{basis}}(r_1, r_2, \theta) + \Delta V^{\text{rest}}(r_1, r_2, \theta) \\ \text{mit} \\ V^{5Z}(r_1, r_2, \theta) &= V^a(r_1) + V^a(r_2) + V^b(r_{\text{HH}}) + V^c(r_1, r_2, \theta) \end{aligned} \quad (2.3)$$

mit den OH-Bindungslängen r_1, r_2 , r_{HH} dem HH-Abstand und dem HOH-Bindungswinkel θ

$$\begin{aligned}
V^a(r) &= D [\exp[-2a(r - r_0)] - 2 \exp[-a(r - r_0)]] \\
V^b(r) &= A \exp(-br) \\
V^c &= c_{000} + \exp[-\beta[(r_1 - r_e)^2 + (r_2 - r_e)^2]] \\
&\quad \times \sum_{ijk} c_{ijk} [(r_1 - r_e/r_e)^i (r_2 - r_e/r_e)^j \\
&\quad \times [\cos(\theta) - \cos(\theta_e)]^k
\end{aligned} \tag{2.4}$$

Die Parameter D, a, r_0, A, b und c_{ijk} entstammen einem ungleich gewichteten least squares fit, $\beta = 2a_0^{-2}$ mit dem Bohrschen Radius a_0 . V^{core} , V^{basis} und V^{rest} sind ebenfalls von der Gestalt wie auch V^c . Die c_{ijk} für diese Funktionen wurden ebenfalls aus verschiedenen Fits gewonnen. Schließlich sind noch die folgenden Parameterwerte enthalten: $c^{5Z} = 0,999678$, $c^{core} = 1,635$, $c^{basis} = -0,159$.

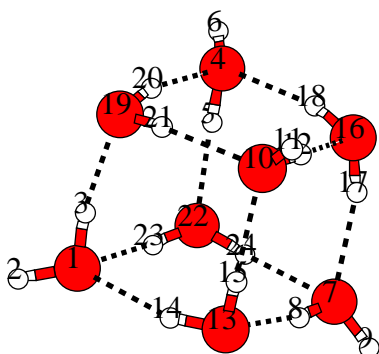
Die Verwendung des TTM2 F-Potentials in der vorliegenden Arbeit gründet sich hauptsächlich auf die geringen Abweichungen zu Energien für Wassercluster, die auf Ab-Initio-Rechnungen beruhen. Burnham et al. kommen im Größenbereich zwischen $n = 2$ und $n = 6$ im Vergleich zu Rechnungen auf MP2/CBS-Niveau zu einer mittleren Abweichung von 0,05 kcal/mol pro Wasserstoffbrückenbindung [44]. Eine jüngere Arbeit von Fanourgakis et al. dehnt diesen Größenbereich bis auf $n = 20$ aus. Vier Familien von Minima des 20mers unter Verwendung von TIP4P-, ASP-W4-, TTM2-R-, AMOEBA- und TTM2-F-Potential wurden mit MP2/CBS-Rechnungen verglichen [49]. Die vier Familien betreffen die dodekaedrischen Käfige, Stapel aus vier Kuben bzw. drei Pentaprismen und die globale Minimalstruktur aus drei Pentaprismen (Abb. 2.7), die hier als kantenverknüpft im Gegensatz zum flächenverknüpften Stapel bezeichnet wird. Der absolute Fehler $|\Delta E(\text{TTM2-F}) - \Delta E_{\text{MP2/CBS}}|$ beläuft sich auf 2,1 kcal/mol für das Dodekaeder, 1,7 kcal/mol für den Kubenstapel, 1,0 kcal/mol für den Pentaprismenstapel und 1,6 kcal/mol für die dem globalen Minimum entsprechende Anordnung aus Pentaprismen. Dies entspricht relativen Fehlern von weniger als 1 % für das TTM2-F-Potential im Gegensatz zu 3 % bis 5 % mit den anderen Potentialen. Neben seinen im Vergleich mit Ab-Initio-Rechnungen sehr guten Resultaten bringt das TTM2-F-Potential schließlich im Gegensatz zum TIP4P-Potential nicht nur bei $n = 19$ einen clathratartigen Käfig als globales Minimum hervor, sondern auch bei $n = 17$ und $n = 21$ [24].

Beim Einschluß von Methan in Gashydraten ist gerade ein dodekaedrischer Wasserkäfig aus 20 Molekülen der kleinste, der zur Bildung einer solchen Einschlußverbindung fähig ist. Hier ist das globale TTM2-F-Minimum mit $n = 21$ ebenfalls ein Dodekaeder, der Cluster als ganzes mithin als ein Selbstclathrat – ein Einschluß von Wasser in Wasser – zu interpretieren.

2.1.2 Vorbemerkungen

Klassifikation der Wassermoleküle nach ihrer Donator/Akzeptor-Konfiguration

Entsprechend der Anzahl der Donator- und Akzeptorbindungen eines Wassermoleküls kann es in eine bestimmte Typklasse eingeordnet werden. Je nach der Anzahl der Bindungen sind prinzipiell folgende Situationen möglich: D, A, DA, DD, AA, DAA, DDA, DDAA. Tatsächlich kann ein Wassermolekül nur an vier Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sein. Somit sind an dieser Stelle alle Möglichkeiten aufgezählt. XMakemol [50] zur Visualisierung der Clusterstrukturen verwendet ein Abstandskriterium zur Ermittlung von Wasserstoffbrücken. Wie weiter unten zu



Atom	13	16	19	22
1	2,8532	-	2,7245	2,8622
4	-	2,8532	2,8621	2,7245
7	2,7247	2,8621	-	2,8531
10	2,8622	2,7245	2,8531	-

Tabelle 2.2: Kantenlängen zwischen den Sauerstoffatomen des globalen Minimums des Oktamers in Å.

sehen sein wird, kommt es daher zu fünffach koordinierten Wassermolekülen als Bestandteil der Wassercluster. Welche Wasserstoffbrücken realiter vorhanden sind, läßt sich auf diese Weise nicht bestimmen. Unter den globalen Minimalstrukturen, die im Anschluß diskutiert werden, treten die Situationen eines einfachen Donators (D-Molekül), eines einfachen Akzeptors (A-Molekül) sowie die eines doppelten Akzeptors (AA-Molekül) oder eines doppelten Donators (DD-Molekül) nicht auf. Die DA- und die DAA-Moleküle weisen eine OH-Bindung auf, deren Wasserstoffatom nicht an einer Wasserstoffbrücke beteiligt ist. Man findet diese Wasserstoffatome als in das Vakuum weisend vor. Im folgenden werden solche Konstellationen als freie OH-Bindungen bezeichnet.

Symmetriebegriff

Wassercluster präsentieren sich in Abhängigkeit von ihrer Größe mit verschiedener Symmetrie. Das kann von bloßen Anhäufungen ohne erkennbare Regelmäßigkeit bis zu Anordnungen aus Kuben und Pentaprismen reichen. Nicht zuletzt existieren auch clathratartige Käfige. Da es sich bei Wassermolekülen nicht um Gebilde mit sphärischer Symmetrie handelt, ist die Symmetrie der Wassercluster sowohl durch das Sauerstoffgerüst als auch die Orientierung der Wassermoleküle bestimmt. Um die verschiedenen Strukturisomere einer Größe n untereinander zu vergleichen und eine größenübergreifende Systematik erkennen zu können, ist der Rückzug auf die Sauerstoffgerüste der Wassercluster der beste Weg. Unter Inkaufnahme von Verzerrungen der Idealstruktur und nicht zuletzt wegen der in anderen Arbeiten verwendeten Nomenklatur erscheint dies gerechtfertigt, und bei der Beurteilung der Symmetrie der Wassercluster soll deshalb in dieser Arbeit nicht nach den strengen Kriterien verschiedener Symmetriegruppen vorgegangen werden. Der verwendete Symmetriebegriff soll noch einmal anhand des Oktamers quantifiziert werden (vgl. Tab. 2.2). Als Seitenlängen seines Sauerstoffgerüsts findet man die folgenden Werte: Basierend auf den Kantenlängen entspricht das Oktamer einem Quader. Zwischen den Kanten lassen sich Winkel messen, in deren Scheitel sich das Sauerstoffatom 1 befindet: $\sphericalangle(13,1,19) = 84,24^\circ$, $\sphericalangle(22,1,19) = 83,69^\circ$ und $\sphericalangle(22,1,13) = 81,80^\circ$. Diesem Atom längs der Raumdiagonalen gegenüber befindet sich das Sauerstoffatom 16. Mit ihm im Scheitel gelangt man zu folgenden Winkeln: $\sphericalangle(7,16,10) = 95,79^\circ$, $\sphericalangle(4,16,7) = 95,11^\circ$ und $\sphericalangle(4,16,10) = 98,22^\circ$. Somit kann es sich auch nicht um ein Parallelepiped handeln. Aufgrund der vorangenannten Begründungen ist mithin die Klassifikation des Oktamers als wenn auch verzerrter Kubus angemessen.

Innerhalb einer Spanne von $n = 2 - n = 34$ ist aufgrund der schon bisher bekannten Ergebnisse [51] nicht davon auszugehen, regelrecht kristalline Anordnungen vorzufinden. Vielmehr wird sich anschaulich auf das Sauerstoffgerüst der Cluster bezogen. Im Vorgriff auf die weiter unten gezeigten globalen Minima seien die Abbildungen 2.3 und 2.7 erwähnt. Neben dem kubischen Oktamer sind das Hepta- und das Nonamer sicher als Anordnungen geringerer Symmetrie einzustufen. Im 20mer findet sich wiederum eine Anordnung mit großer Regelmäßigkeit. Ebenfalls geht das 21mer im Gegensatz zum 19mer als regelmäßiger aus diesem Vergleich hervor, seine Oberfläche besteht ausschließlich aus Fünferingen. Eine Einordnung als wenn auch verzerrtes Dodekaeder ist daher gerechtfertigt.

2.1.3 Clathrate

Im Verlauf der Vorstellung der globalen Minimalstrukturen werden ab $n = 17$ Strukturen auftreten, die Käfige mit einem oder mehreren innenliegenden Molekülen sind. Aufgrund ihrer Struktur lassen sie sich als Clathrate auffassen.

Clathrathydrate sind eine Klasse von Einschlußverbindungen, die aus einer dreidimensionalen Anordnung von Wassermolekülen gebildet wird, deren Topologie dem des Buckminsterfullerens entspricht [52]. Ihre Oberfläche besteht aus Fünfer- und Sechseringen, die dreifach über Ecken verknüpft sind, so daß ein konvexes Polyeder entsteht. Viererringe treten in natürlichen Clathraten ebenfalls auf. Sind 12 pentagonale und n_{hex} hexagonale Elemente enthalten, hat das resultierende Polyeder $2n_{hex} + 20$ Ecken [53]. Leere Clathrathydratstrukturen werden als instabil angesehen [52]. Drei Typen natürlicher Gashydrate sind bekannt: Zwei kubische Strukturen I und II [54; 55], von denen der Typ I aus zwei pentagonalen Dodekaedern $(H_2O)_{20}$ und sechs Tetrakaidekaedern $(H_2O)_{24}$ (12 Fünfer- und 2 Sechseringe) besteht. Typ II wird gebildet aus acht Hexakaidekaedern $(H_2O)_{28}$ und 16 pentagonalen Dodekaedern. Entsprechend der Anzahl an Ringstrukturen einer Größe werden diese Polyeder notiert als: (5^{12}) , $(5^{12}6^2)$ und $(5^{12}6^4)$. Schließlich existieren noch Gashydrate des hexagonalen Typs [56], die aus sechs Polyedern bestehen: Ein $(5^{12}6^8)$, drei $(4^35^66^3)$ sowie zwei (5^{12}) Polyeder. Davon ist die erste die größte – ein ikosaedrischer Cluster $(H_2O)_{36}$. Da in den Polyedern des hexagonalen Typs neben den Fünfer- und Sechseringen auch Viererringe enthalten sind, ist die Klassifizierung der globalen Minima des 17- und des 19mers als Clathratstruktur begründbar.

Die Rechnungen mit CO_2 als Gastmolekül in Käfigstrukturen aus 20, 24 und 28 Wassermolekülen haben gezeigt, daß sich in den beiden größeren Käfigen das CO_2 -Molekül als stabilisierend im Sinne einer Verminderung der Energie im Vergleich zum leeren Käfig auswirkt [57]. Dabei steht das CO_2 -Molekül durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Käfig in Verbindung. Ferner kann durch hydrophobe Gastmoleküle wie z.B. CH_4 eine Stabilisierung erreicht werden [53]. Als Folge dieser Beobachtungen liegt es nahe, den inneren Molekülen der reinen Wassercluster ebenfalls diese stabilisierende Wirkung zuzuerkennen, jedoch um den Preis der Verzerrung der Gesamtstruktur. Damit ist auch noch zu begründen, wodurch der Größenbereich bestimmt wird, in dem clathratartige Käfige mit einem, zwei und mehreren inneren Molekülen zu erwarten sind: Solange nicht genügend Moleküle vorhanden sind, um ein weiteres Wassermolekül einzuschließen, erfolgt das Wachstum der Strukturen durch Ausstülpungen und äußere Anbauten.

Weiterhin gibt es theoretische Untersuchungen zu Tetrakaidekaeder-Käfigen $5^{12}6^2$ der Cluster $(H_2O)_n$, $n = 24, 25, 26$ [58]. Ausgehend von Tetrakaidekaeder-Strukturen mit verschiedener Orientierung der enthaltenen Wassermoleküle wurden Optimierungen (INDO) durchgeführt.

Interessanterweise führen diese Rechnungen auch auf Konfigurationen mit einem Wassermolekül

innerhalb des Polyeders bei $(\text{H}_2\text{O})_{25}$ bzw. zwei Wassermolekülen innerhalb des Polyeders bei $(\text{H}_2\text{O})_{26}$ als energetisch niedrigster Anordnung. Das 24mer bleibt als leerer Käfig am stabilsten, wenngleich auch eine bemerkenswerte Anordnung eines zentrierten Dodekaeders mit drei als reine Akzeptormoleküle an der äußeren Hülle gelegenen Molekülen als weitere Struktur aufgeführt wird. Käfige mit mindestens einem inneren Molekül sind mithin in diesem Größenbereich nicht unbekannt, doch scheint es fraglich, ob sie als nur schwach verzerrte Polyeder vorliegen, die inneren Moleküle also die Gestalt nicht wesentlich verändern. Die globalen TTM2-F-Minima in der vorliegenden Arbeit werden diese Sichtweise relativieren.

2.1.4 Globale TTM2-F Minima – eine Übersicht

Nach dieser Einführung und den Begriffserklärungen werden in diesem Abschnitt die globalen Minima von $n = 2$ bis $n = 34$ einzeln vorgestellt und beschrieben. Strukturelle Auffälligkeiten, die verschiedenen Clustern gemeinsam sind oder sie voneinander unterscheiden, werden dabei nur zusammengetragen, um in weiteren Abschnitten genauer untersucht zu werden. Am Ende wird das in einem Vorschlag für ein Bildungsgesetz innerhalb des untersuchten Größenbereiches seinen Abschluß finden.

Das Di- und Trimer

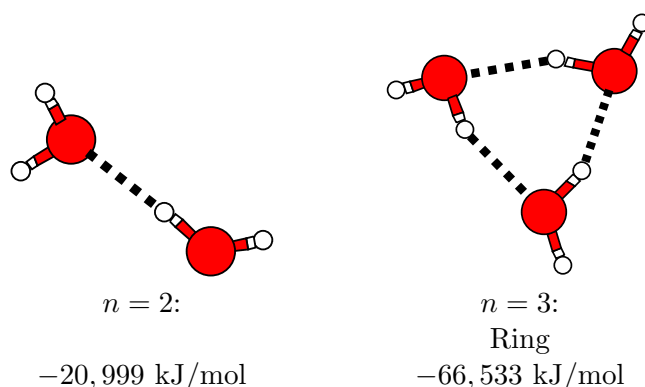


Abbildung 2.1: Globale TTM2-F Minimalstrukturen für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2, 3$.

Unter verschiedenen Möglichkeiten der Anordnung zweier Wassermoleküle ist die, in der ein Wasserstoffatom eines der beiden Moleküle zum Sauerstoffatom des anderen weist, die energetisch günstigste. Das Trimer ist ein homodromer ebener Ring. Homodromie (Gleichwendigkeit) ist eine Eigenschaft, die in Ringstrukturen auftreten kann. In einem n -Ring, dessen Ecken von Wassermolekülen gebildet werden, können diese derart orientiert sein, daß genau eine OH-Bindung jedes Moleküls entlang einer Ringkante verläuft. Sind nun bezüglich eines Umlaufsinnns alle OH-Bindungen gleichartig orientiert, so spricht man von einem homodromen n -Ring.

Das Tetra-, Penta- und Hexamer

Das globale Minimum des Tetramers ist ein homodromer Viererring, dessen vier Kanten dieselbe Länge von $2,7654 \text{ \AA}$ aufweisen. Er ist jedoch kein Quadrat, denn er ist nicht eben, sondern längs

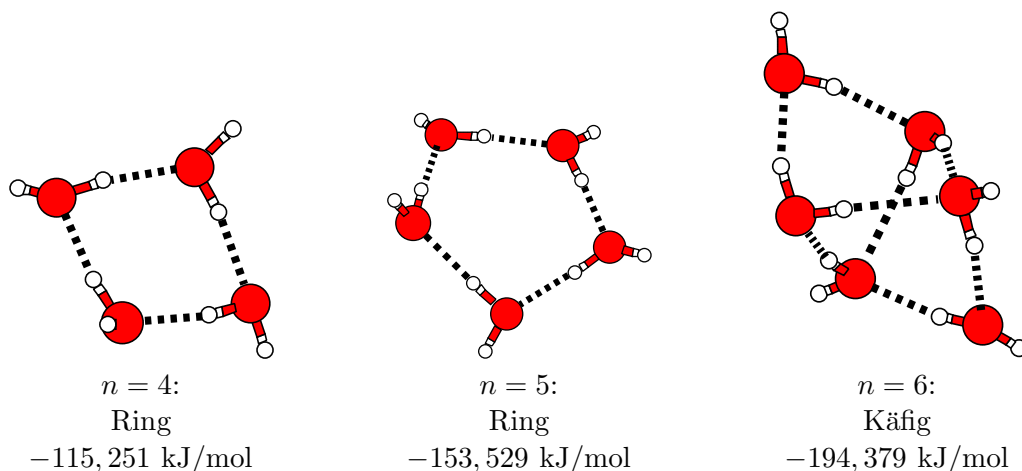


Abbildung 2.2: Globale TTM2-F Minimalstrukturen für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 4 - 6$.

der beiden Diagonalen gegenseitig geknickt.

Faßt man den Ring als durch die homodromen Wasserstoffbrücken orientiert auf, lassen die freien OH-Bindungen ein zusätzliches Muster erkennen: Dem Umlaufsinn folgend, weisen die freien OH-Bindungen alternierend in eine Richtung ober- und unterhalb der Ringebene. Dabei ist eine gewisse Laxheit bei der Verwendung des Begriffes Ringebene ins Kalkül zu ziehen, denn de facto sind die vier Wassermoleküle nicht in einer Ebene angeordnet.

Auch das globale Minimum des Pentamers ist eine homodrome Ringstruktur. Wegen der ungeraden Anzahl an Molekülen muß die alternierende Abfolge der Orientierung der freien OH-Bindungen ober- und unterhalb der Ringebene unterbrochen sein. Es gibt eine Kante des Fünferinges, an deren Enden sich Wassermoleküle befinden, deren freie OH-Bindungen dieselbe Orientierung bezüglich der Tangentialebene an die Ringfläche aufweisen. Betrachtet man nun den Ring von der Seite, liegen diese beiden Moleküle gemeinsam mit ihren Nachbarn in einer Ebene, und nur das der zuvor beschriebenen Kante gegenübergelegene Wassermolekül befindet sich deutlich außerhalb dieser Ebene, und zwar auf derselben Seite wie die freien OH-Bindungen der Moleküle jener Kante. Die von der Projektion des Fünferinges ausgehende Annahme einer fünfzählig symmetrischen Struktur ist demnach mindestens als gestört einzustufen.

Die Oberfläche des Hexamers wird von vier längs der Diagonalen geknickten Viererringe gebildet. Von den Sechs Molekülen liegen jeweils zwei als DA-, DAA- und DDA-Molekül vor. Zwei der oberflächlichen Viererringe sind homodrom.

Das Hepta-, Okta- und Nonamer

Gleich drei verschiedene Ringstrukturen sind im globalen Minimum des Heptamers zu finden: ein Dreier-, zwei Vierer- und ein Fünfering. Lediglich ein Viererring und der Fünfering sind homodrom.

Durch das globale Minimum des Oktamers ist mit einem Kubus eine sehr symmetrische Struktur gegeben. Eine eingehende Inspektion der sechs Flächen läßt subtile Unterschiede hervortreten. Jeweils vier Moleküle liegen in DDA- und DAA-Konfiguration vor und zwar derart, daß Moleküle in benachbarten Ecken stets vom anderen Typ sind. Die sechs Flächen des Kubus lassen

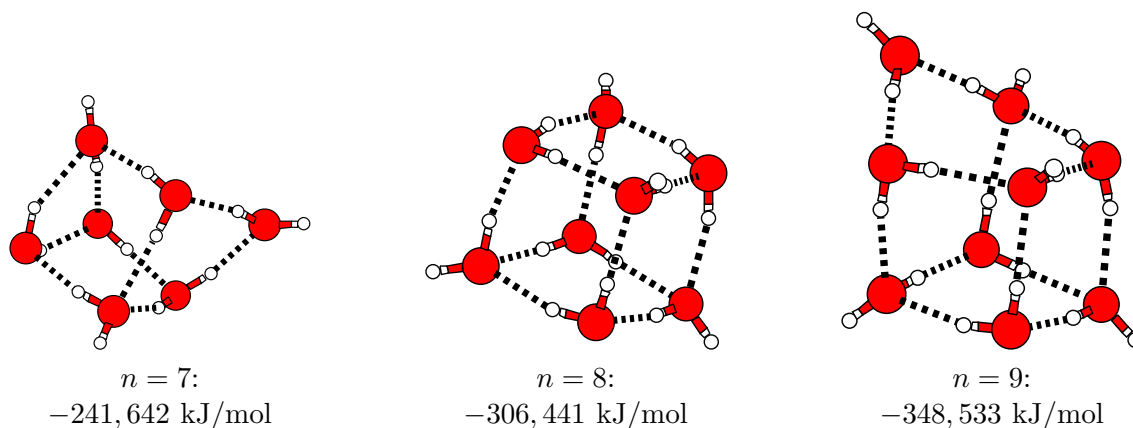


Abbildung 2.3: Globale TTM2-F Minimalstrukturen für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 7 - 9$.

sich weiterhin in zwei Kategorien unterteilen. Zwei einander gegenüberliegende Flächen sind als homodrome Viererringe ausgebildet, deren Orientierung identisch ist. In den verbleibenden vier Flächen befinden sich stets zwei DDA-Moleküle in Ecken, die längs der Flächendiagonalen einander gegenüberliegen. Vermöge ihrer räumlichen Orientierung verlaufen beide OH-Bindungen des einen DDA-Moleküls längs benachbarter Kanten einer Fläche, während das andere DDA-Molekül keine Bindung in dieser Form beisteuert.

Als Bestandteil der Oberfläche des globalen Minimums des Nonamers lassen sich vier Vier- und zwei Fünferinge ausmachen, unter der Annahme, daß die beiden Fünferinge zwei gemeinsame Kanten besitzen. An dieser Stelle ist zu bemerken, daß der Klassifikation des henkelartig kantenüberbrückenden Moleküls als Bestandteil zweier Ringstrukturen eine gewisse Willkür anhaftet. Allerdings ist bei einer solchen dualen Erscheinungsform keine von beiden die ursprünglichere, und die beiden Bilder schließen einander nicht aus. Beide Viererringe, die den Boden des Körbchens bilden, besitzen eine gemeinsame Kante, und beide sind homodrom. Ebenfalls homodrom sind beide Fünferinge.

Das Deka-, Undeka- und Dodekamer

Mit dem globalen Minimum des Dekamers liegt wieder eine Kombination elementarer Bausteine zu einem symmetrischen Gebilde vor. Es handelt sich hier um ein Pentaprisma gebildet als Stapel zweier Fünferinge. Beide Ringe sind homodrom und gleichartig orientiert, wogegen keiner der Viererringe eine solche Homodromie aufweist. Wie beim solitären Fünfering des Pentamers ist die Symmetrie vermöge der Orientierung der Moleküle gestört; ein Fünfering hat zwei freie OH-Bindungen, der andere derer drei. Unter den fünf Wasserstoffbrücken, die die beiden Ringe miteinander verbinden sind zwei benachbarte mit paralleler Orientierung. Unter Berücksichtigung dieser Details sollen bezüglich der Nomenklatur die nachgenannten Vereinbarungen gelten. Unter den Deckflächen des Pentaprismas seien die beiden Fünferinge verstanden. Der Mantel wird von fünf Viererringen gebildet. Jener Viererring, dessen die Deckflächen verbindenden Kanten die gleichartig orientierten Wasserstoffbrücken enthalten, sei die Basisfläche des Prismas. Als Folge davon werde die dieser Fläche gegenüberliegende Kante die Dachkante des Prismas genannt.

Im globalen Minimum des Undekamers ist eine weitere stark verzerrte Struktur zu erkennen.

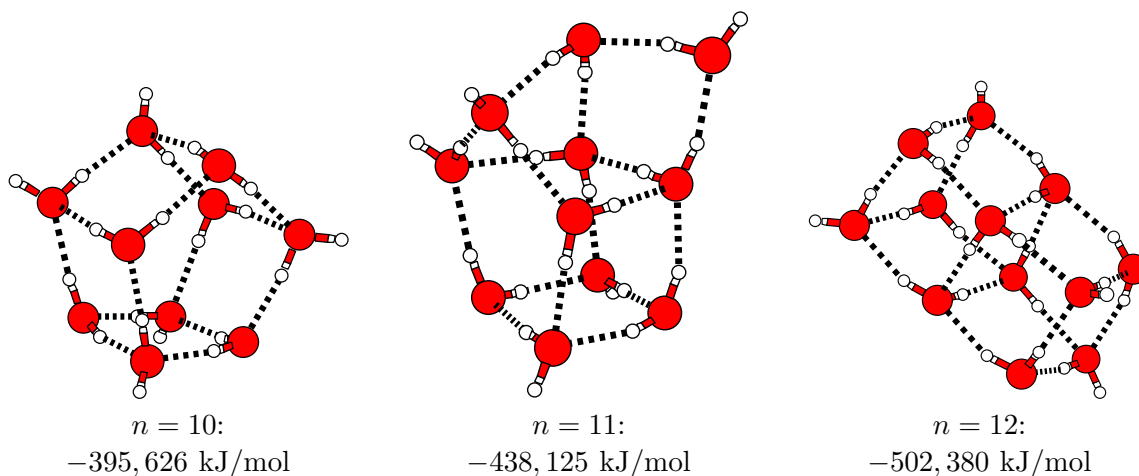


Abbildung 2.4: Globale TTM2-F Minimalstrukturen für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 10 - 12$

Seine Oberfläche wird von fünf Viererringen und zwei Fünferingen gebildet, und weder Kubus noch Pentaprisma sind als Substruktur auszumachen. Unter Vorgriff auf das Dodekamer präsentiert sich das Undekamer als Chimäre aus dem nächstkleineren und dem nächstgrößeren Cluster. Einem Fünfering wie im Dekamer stehen zwei kantenverknüpfte Viererringe wie im Dodekamer gegenüber. Dieser Fünfering und auch der zweite Fünfering dieses Clusters sind homodrom. Ebenso homodrom sind drei Viererringe.

Hohe Symmetrie ist wieder in Gestalt des globalen Minimums des Dodekamers realisiert. Der Kubus des Oktamers ist um einen weiteren ergänzt, d.h. drei Viererringe sind hintereinander angeordnet. Die Verknüpfung der beiden Kuben ist durch einen gemeinsamen homodromen Viererring realisiert. Das Prinzip zweier gegenüberliegender homodromer Viererringe des Oktamers findet hier seine Fortsetzung, denn in Längsrichtung sind die drei Viererringe ausnahmslos homodrom, jedoch alterniert deren Orientierung. In Anlehnung an das zum Dekamer gesagte, ist es möglich, eine ähnliche Nomenklatur an dieser Stelle einzuführen, wenn man das Dodekamer auch als ein Prisma kategorisiert. Demnach sollen die beiden, die Struktur in Längsrichtung begrenzenden Ringe, die Deckflächen sein. Der Mantel des Prismas wird dann von acht Viererringen gebildet. Rückblickend ordnet sich auch das Oktamer dieser Sichtweise unter, wenn seine beiden homodromen Viererringe als Deckflächen angesehen werden und die anderen Viererringe den Mantel bilden. Parallel zu den Längskanten der Struktur verlaufen OH-Bindungen jeweils in derselben Richtung, doch ist diese bei benachbarten Längskanten entgegengesetzt. Auf diese Weise werden vier der acht Viererringe des Mantels der Struktur homodrom.

Das 13-, 14- und 15mer

Durch Einfügen eines kantenüberbrückenden Moleküls in eine Kante einer Endfläche des Dodekamers läßt sich das globale Minimum des 13mers konstruieren. Zu seinen Oberflächenstrukturen gehören acht Vierer- und zwei Fünferinge, von denen letztere zwei gemeinsame Kanten besitzen. Ausgehend von der viereckigen Endfläche sind zwei homodrome Vierer- und ein solcher Fünfering mit alternierender Orientierung hintereinander angeordnet. Wie auch im Dodekamer ist die Orientierung der OH-Bindungen entlang benachbarter Längskanten antiparallel. Damit ergeben

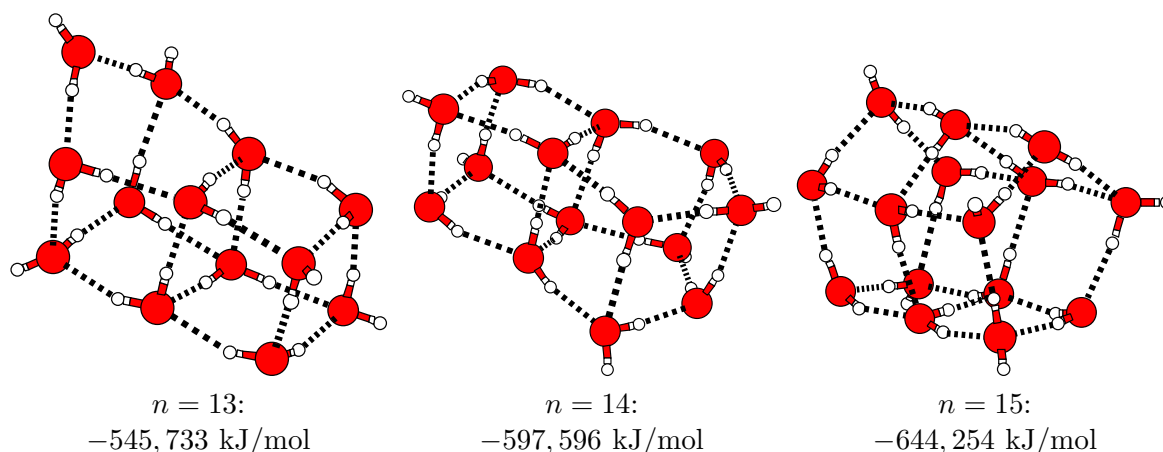


Abbildung 2.5: Globale TTM2-F Minimalstrukturen für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 13 - 15$

sich als Teil der Mantelfläche weitere drei homodrome Vierer- und ein solcher Fünfering. Im 14mer sind Kubus und Pentaprisma miteinander flächenverknüpft; es ist die kleinste Struktur, in der diese beiden Bausteine gemeinsam auftreten. Beide Bausteine verlieren in ihrer Kombination bezüglich der Orientierung der OH-Bindungen die ursprünglichen Eigenschaften bezüglich Homodromie. Die Verknüpfung beider Teile übernimmt ein homodromer Viererring, und der ihm im Kubus gegenüberliegende ist mit entgegengesetzter Orientierung gleichfalls homodrom. Im Gegensatz zum isolierten Kubus sind nun noch zwei weitere Seiten von homodromen Viererringen gebildet, und zwar so, daß umlaufend jeweils zwei benachbarte Ringe entgegengesetzt orientiert sind. Das beteiligte Pentaprisma betreffend, fällt im Vergleich mit seiner isolierten Version unmittelbar die gegensinnige Orientierung der beiden auch hier homodromen Fünferinge auf. Zusätzlich zum mit dem Kubus gemeinsamen Viererring gibt es noch einen weiteren als Teil der Mantelfläche des Prismas, der nun homodrom ist; die Dachkante des Prismas stellt eine seiner Kanten dar.

Das globale Minimum des 15mers setzt die mit dem Dekamer begonnene Stapelanordnung von Fünferingen, nun als Stapel zweier flächenverknüpfter Pentaprismen fort. Im Detail sind hier drei homodrome Fünferinge mit alternierender Orientierung zusammengefaßt. Es existieren zwei benachbarte Längskanten mit paralleler Orientierung der OH-Bindungen entlang dieser Kanten. Sie beranden die Basisfläche des Stapels. Die der Basisfläche gegenüberliegende Längskante hat dieselbe Orientierung der OH-Bindung aufzuweisen wie die beiden zuvor erwähnten Kanten. Entsprechend der Nomenklatur, die schon beim Dekamer verabredet worden war, ist diese die Dachkante des Pentaprismenstapels. Beide verbleibenden Kanten weisen mit ihren OH-Bindungen eine entgegengesetzte Orientierung auf. Keiner der Viererringe in der Basisfläche ist homodrom. Als Teil der verbleibenden vier Mantelflächen ist die Hälfte der Viererringe homodrom, d.h. auf jedes Pentaprisma im Stapel entfallen zwei solcher Ringe.

Das 16-, 17- und 18mer

Eine letzte Fortsetzung der stapelartigen Clusterstrukturen ist im globalen Minimum des 16mers gegeben. Drei Kuben sind mittels Flächenverknüpfung hintereinander angeordnet. In Längsrichtung folgen damit vier homodrome Viererringe aufeinander, deren Orientierung dabei alter-

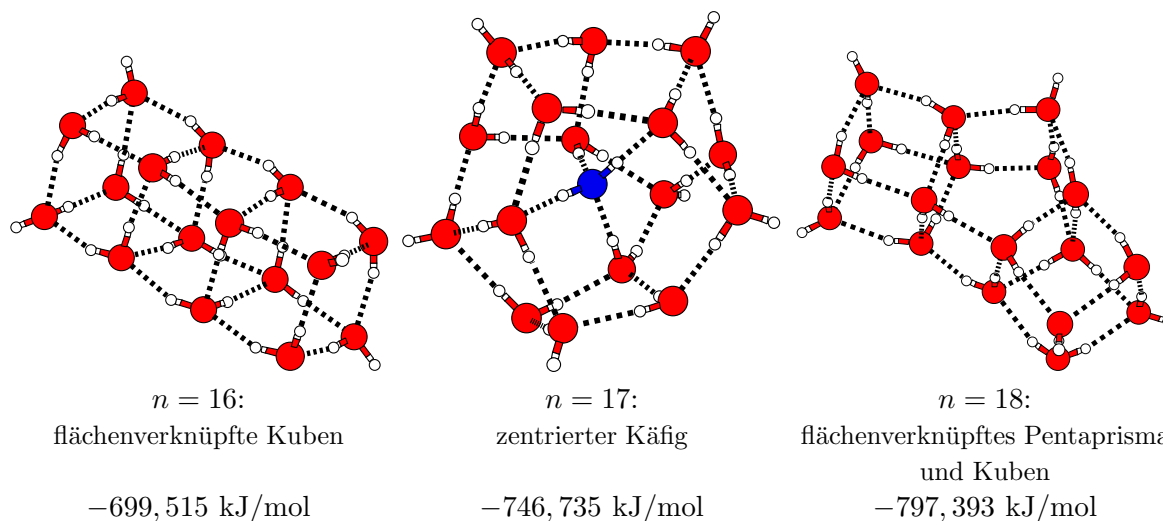


Abbildung 2.6: Globale TTM2-F Minimalstrukturen für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 16 - 18$

niert. Entlang der vier Längskanten des Stapels sind die OH-Bindungen derart orientiert, daß diese in benachbarten Kanten antiparallel verläuft. Als Folge erhält jeder der drei beteiligten Kuben zwei weitere einander gegenüberliegende homodrome Viererringe; der gesamte Mantel des Stapels enthält mithin jeweils sechs homodrome und nichthomodrome Viererringe.

Es mag nicht verwundern, daß eine völlig neue Klasse von Minimalstrukturen erstmalig mit einer ungeraden Anzahl von Molekülen auftritt. Weder eine Anordnung aus Kuben und/oder Pentaprismen, noch eine Fortsetzung des Prinzips durch Kantenüberbrückung aus eine bestehende Struktur zu erweitern ($n = 8 \rightarrow n = 9$), ($n = 12 \rightarrow n = 13$) ist hier das globale Minimum. Es existiert zwar tatsächlich ein lokales Minimum mit einer solchen Struktur (Abb. 2.20), doch ist sie mit $-743,005 \text{ kJ/mol}$ deutlich verschieden vom globalen Minimum. Vielmehr ist das globale Minimum mit $n = 17$ eine clathratartige Käfigstruktur mit einem eingeschlossenen Molekül und ordnet sich diesem Prinzip nicht unter (blau eingefärbt in Abb. 2.6). Da sich primzahlige Cluster nicht ausschließlich aus Kuben oder Pentaprismen aufbauen lassen und bei dieser Größe genügend Moleküle vorhanden sind, um einen Käfig zu formen, ist hier der Trend zur Bevorzugung dieser Bausteine gebrochen. Andererseits kann der Käfig im Inneren ein vierfach koordiniertes Molekül beherbergen, das an diesem Ort weniger stark verzerrt ist als an der Oberfläche. Neben vier Viererringen und vier Fünferingen treten im 17mer zwei Sechseringe auf, die gemeinsam einen clathratartigen Käfig bilden, in dessen Zentrum sich ein einzelnes Wassermolekül befindet. Jenes ist Donator für zwei Wasserstoffbrücken zu Sauerstoffatomen in einem der beiden Sechseringe und Akzeptor für zwei Wasserstoffbrücken von Wasserstoffatomen aus dem anderen Sechsering. Weder die Vierer- noch die Sechseringe sind homodrom, jedoch sind es alle vier Fünferinge.

Die Kombination von Kuben und Pentaprismen fand im 14mer das kleinste Beispiel und wird nun durch das globale Minimum des 18mers weitergeführt, indem ein zweiter Kubus durch Kantenverknüpfung mit dem Pentaprisma verbunden ist. War beim 14mer eine der Außenkanten der Basisfläche des Pentaprismas mit dem Kubus gemeinsam, erfolgt der Anbau des zweiten Kubus an der übernächsten Seitenfläche des Prismas, so daß das Prisma und der zweite Kubus die

Dachkante miteinander teilen. Beide Fünferinge des Prismas sind homodrom und gegensinnig orientiert. Faßt man die Struktur als gewinkelten Stapel auf, so sind dessen Endflächen durch homodrome Viererringe gegeben. Von einem Ende zum anderen existieren dann gemeinsam mit den Viererringen, die das Prisma mit den Kuben gemeinsam hat, vier homodrome Viererringe, deren Orientierung alterniert. Jeder Kubus hat noch zwei weitere einander gegenüberliegende homodrome Viererringe aufzuweisen. In Anlehnung an die anderen stapelartigen Strukturen lassen sich hier auch vier Längskanten identifizieren, wobei benachbarte Kanten vermöge der entlang ihnen gerichteten OH-Bindungen als ganzes antiparallel orientiert sind.

Das 19-, 20- und 21mer

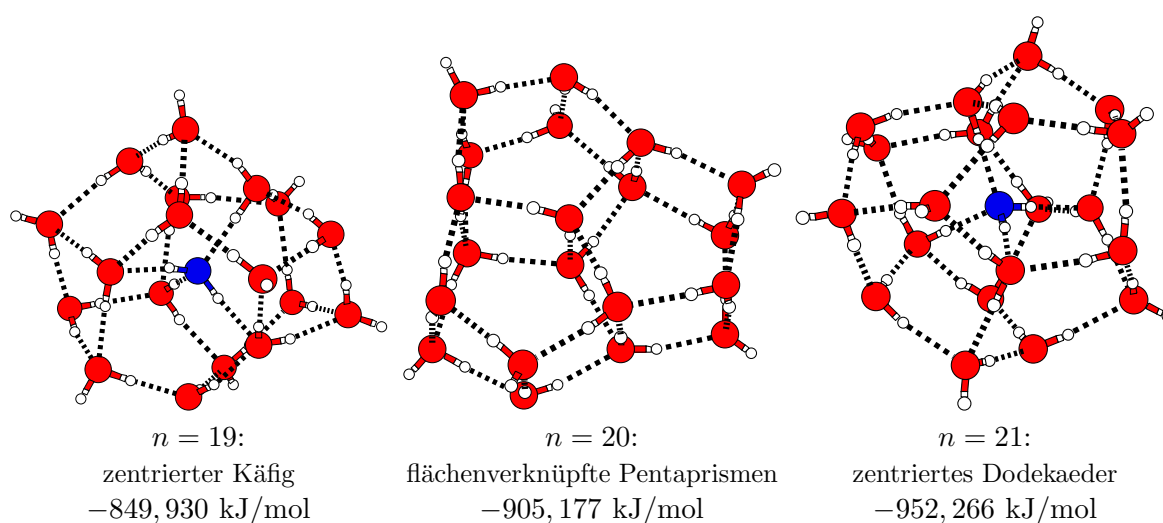


Abbildung 2.7: Globale TTM2-F Minimalstrukturen für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 19 - 21$

Die nächste Primzahl setzt den neuen Trend, Käfigstrukturen bei ungeradem N , Prismenstapel bei geradem n , fort. Das globale Minimum mit $n = 19$ ist erneut ein clathratartiger Käfig, dessen Oberfläche von zwei Vierer, acht Fünfer- und einem Sechsering gebildet wird. Das zentrale Wassermolekül ist Donator für zwei Wasserstoffbrücken, die zu den Sauerstoffatomen innerhalb des Sechseringes diametral gegenüberliegender Wassermoleküle reichen, es ist Akzeptor für Wasserstoffbrücken, die von den Wasserstoffatomen ausgehen, deren Moleküle die gemeinsame Ecke jeweils dreier Fünferinge bildet. Die beiden Viererringe sind nicht homodrom, der Sechsering und nur ein Fünfering sind es.

Das 20mer ist aus drei Pentaprismen aufgebaut. Waren schon im 15mer drei Pentaprismen enthalten, lagen sie dort flächenverknüpft vor; nun sind sie flächenverknüpft, jeweils zwei Pentaprismen besitzen einen gemeinsamen Viererring, alle drei Pentaprismen haben eine gemeinsame Kante. Es bleiben die beiden Fünferinge nur eines Pentaprismas als homodrom mit gegenläufiger Orientierung erhalten. Die am weitesten außen liegenden drei Viererringe sind gleichfalls homodrom, daneben noch zwei Viererringe, die jeweils zwei Pentaprismen gemeinsam haben. Alle OH-Bindungen entlang der Außenkanten der Deck- und Bodenfläche des Clusters sind gleichartig orientiert, wobei der Umlaufsinn der einen Fläche dem der anderen Fläche entgegengesetzt ist.

Nach dem globalen Minimum des 17- und 19mers ist dasjenige des 21mers der dritte clathratartige Käfig. Ein zentrales Wassermolekül ist hier umgeben von 20 weiteren, die sich als verzerrtes Dodekaeder um jenes herum gruppieren. Es entspricht damit dem kleinsten Käfig, der Teil natürlicher Clathrate ist. Statt eines zentralen Wassermoleküls sind auch andere Moleküle (vgl. 2.1.3) oder Alkalikationen [23; 59] geeignet, den Käfig zu füllen. Schließlich kommt der Begriff der Magischen Zahlen in Verbindung mit 21 Molekülen immer wieder ins Spiel (2.1.5, 2.1.6).

Das 22-, 23- und 24mer

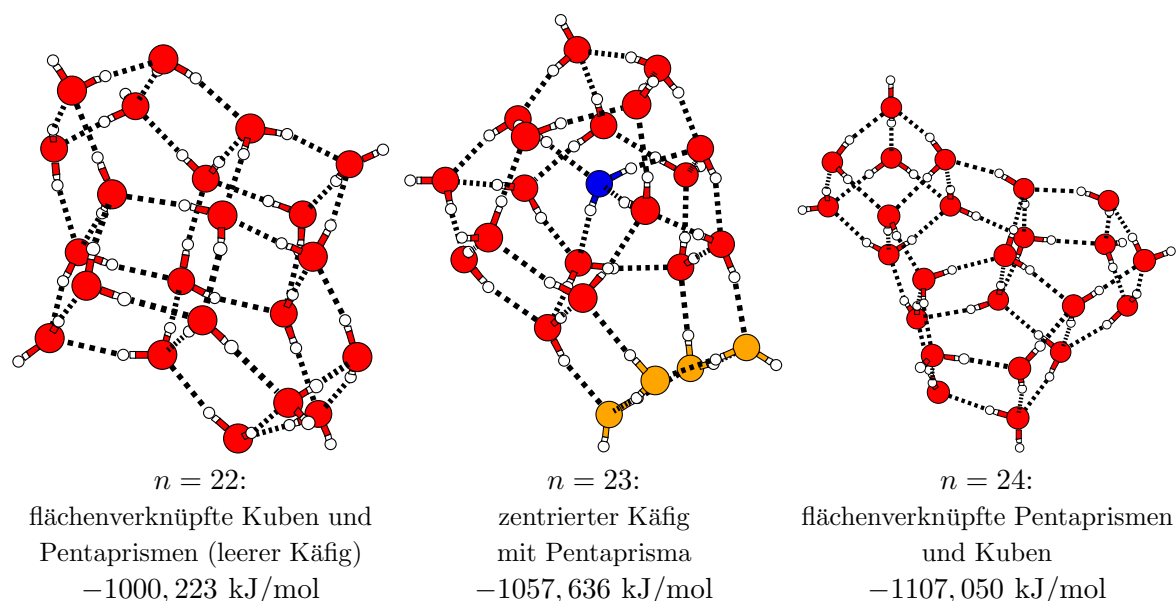


Abbildung 2.8: Globale TTM2-F Minimalstrukturen für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 22 - 24$

Mit jeweils zwei Kuben und zwei Pentaprismen, die in einer flächenverknüpften Anordnung vorliegen, ist das globale Minimum des 22mers die zweitgrößte Struktur aus Kuben und Pentaprismen. Aufgrund der Anordnung der vier beteiligten Substrukturen wäre eine zentrale gemeinsame Kante zu erwarten, da dann jedoch zwei fünffach koordinierte Sauerstoffatome vorhanden wären, fehlt diese Bindung. Daher ist die Einstufung des 22mers als leerer Käfig naheliegend, doch der geringe Abstand zwischen Deck- und Bodenfläche läßt zu wenig Raum, um weitere Moleküle im Innern anzuordnen. In den vier Fünferingen der beiden beteiligten Pentaprismen bleibt die Homodromie erhalten, doch sind die Ringe innerhalb eines Prismas gegenläufig orientiert. Weitere homodrome Ringe sind als Teile des Mantels der Struktur vorhanden, es sind dies die vier Viererringe der beiden beteiligten Kuben, sowie die beiden am weitesten außen liegenden Viererringe als Teil der Pentaprismen.

Der Trend zu clathratartigen Strukturen mit einem zentralen Wassermolekül setzt sich mit zunehmendem n fort, ist aber nicht daran geknüpft, daß die Anzahl der Moleküle prim ist. Im globalen Minimum von $n = 21$ ist ein Dodekaeder realisiert. Dessen Oberfläche enthält ausschließlich Fünferinge. Mit $n = 17, 19$ und $n = 21$ ist eine weitere Klasse von Strukturen abgeschlossen; weitere reine Käfige treten nicht mehr auf. Vielmehr wird der Käfig bei $n = 23$

geformt durch Erweiterung des 19er-Käfigs mittels Flächenüberkappung eines 6er Ringes mit einem 4er Ring, was zur Ausbildung einer lokalen Ausstülpung ähnlich einem Pentaprisma führt. Das Pentaprisma ist nicht ungestört, denn eine Wasserstoffbrücke (diejenige in Richtung des Zentrums des Käfigs) ist aufgebrochen. Somit ist die Bezeichnung als Erweiterung des Käfigs treffender denn eine Klassifikation als äußerer Anbau an den Käfig. Das 23mer ist der kleinste Vertreter einer Klasse von Strukturen, die eine Kombination aus Käfigen, Kuben und Pentaprismen ist.

Drei Pentaprismen und ein Kubus bilden flächenverknüpft das globale Minimum des 24mers. Wie beim 20mer sind die drei Pentaprismen miteinander verbunden, von denen in einem die beiden Deckflächen durch gegensinnig orientierte homodrome Fünferinge gebildet werden; alle anderen Fünferinge sind nicht homodrom. Der Kubus ist über den nach außen gerichteten homodromen Viererring dieses Pentaprismas mit der Rumpfstruktur verbunden. Analog der Situation im 20mer sind aber zwei der drei Viererringe, die jeweils gemeinsam zwei Pentaprismen angehören, homodrom. Tatsächlich ist das globale Minimum des 24mers eine unmittelbare Erweiterung des 20mers um einen Kubus oder mit anderen Worten, das 20mer ist ein selbständiger Baustein für größere Strukturen. Läßt man den Kubus fort, so sind auch die Kanten der Deck- und Bodenflächen der dem 20mer entsprechenden Rumpfstruktur wieder orientiert, und zwar gegenläufig. Nimmt man den Kubus wieder hinzu, so wird die Orientierung der Außenkanten der Gesamtstruktur in den Ecken des Kubus unterbrochen. An dieser Stelle drängt sich die Frage auf, inwieweit Homodromie bei der globalen Minima eine Rolle spielt.

Die Anzahl der möglichen verschiedenen Wasserstoffbrückennetzwerke zu einer gegebenen Struktur ist groß (vgl. Dodekamer in Gestalt zweier flächenverknüpfter Kuben in [60]). Eine Konfiguration mit einer größeren Anzahl homodromer Ringe entspricht fraglos einer höheren Ordnung als eine solche mit weniger homodromen Ringen. Ob stets eine niedrigere Energie gleichbedeutend mit einem höheren Maß an Homodromie ist, läßt sich an dieser Stelle für das 20- oder 24mer nicht beantworten, denn bei der großen Anzahl von Clustern, die im Rahmen dieser Arbeit produziert wurden, war es nicht möglich, alle Cluster nacheinander in Augenschein zu nehmen, und auch eine automatische Unterscheidung der Strukturen, deren Sauerstoffgerüst dem des globalen Minimums entspricht, von davon abweichenden Strukturisomeren war nicht realisierbar, obwohl die dabei zu lösenden Schwierigkeiten verbal leicht zu formulieren sind. Eine zu vergleichende Referenzstruktur ist einerseits auf bestimmte Weise im Raum orientiert und ihre Moleküle in einer bestimmten Reihenfolge aufgelistet. Um die Ähnlichkeit zu einer beliebigen Vergleichsstruktur zu bestimmen, ist diese durch geeignete Operationen mit der Referenzstruktur zur Deckung zu bringen. Selbst wenn die Vergleichsstruktur eine lediglich anders als die Referenzstruktur im Raum orientierte Kopie ist, ist dieses Problem nichttrivial. Weiter unten in 2.1.7 wird dieses Problem wieder eine zentrale Rolle spielen.

Die globalen Minima vom 25mer bis zum 30mer

Zwischen $n = 25$ und $n = 29$ sind alle globalen Minima clathratartige Käfige mit einem inneren Wassermolekül aber verschiedenen äußeren Erweiterungen des Käfigs. Dabei sind sich die Größen $n = 25, 27$ und $n = 29$ wieder sehr ähnlich. Allen gemeinsam ist ein Käfig aus 20 Molekülen, der ein einzelnes Molekül enthält. Dieser ist jedoch kein Dodekaeder wie beim 21mer, sondern besteht aus vier Vierer-, Fünfer- und Sechseringen. Beim 25mer ist ein Sechsering mit einem Viererring überkappt, so daß eine Ausstülpung in Gestalt eines Pentaprismas vorliegt. Durch Überkappung des gegenüberliegenden Sechseringes mit einem Dimer erhält man zusätzlich eine

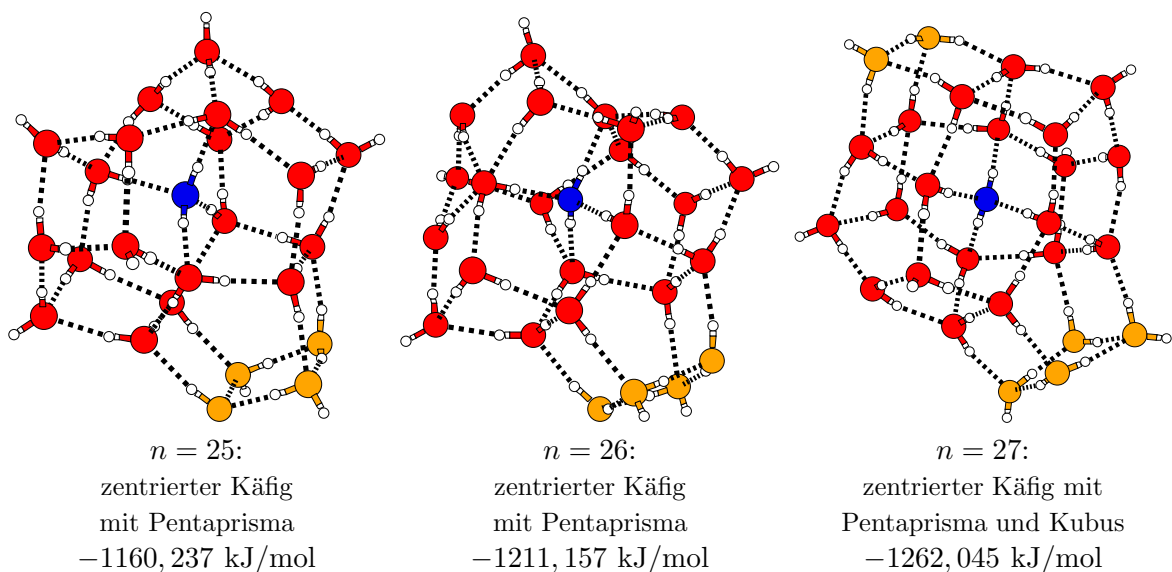


Abbildung 2.9: Globale TTM2-F Minimalstrukturen für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 25 - 27$

kubische Ausstülpung und gelangt zum 27mer. Wird der Sechsering stattdessen ebenfalls mit einem Viererring überkappt, hat die Struktur zwei pentaprismatrische Ausstülpungen; dies ist die Gestalt des globalen Minimums mit $n = 29$. Die globalen Minima mit $n = 26$ und $n = 28$ weichen von diesem Schema ab. Im Falle des 26mers besteht der Käfig aus 21 Molekülen und dem einzelnen inneren. Ein Sechsering ist wieder mit einem Viererring überkappt, woraus eine Ausstülpung in pentaprismatrischer Form resultiert. Bemerkenswert ist ein Wassermolekül, das die gemeinsame Ecke dreier Vierer- und eines Sechseringes bildet und gleichzeitig ein Donator zum zentralen Wassermolekül ist, denn in ihm liegt ein fünffach koordiniertes Wassermolekül vor. Mit dem 28mer ist die bis zu dieser Größe einzige globale Minimalstruktur realisiert, deren Käfig regelrechte äußere Anbauten aufweist. Der Käfig selbst besteht aus 18 Molekülen und einem einzelnen inneren Molekül, er wird aus drei Viererringen, sechs Fünferingen und zwei Sechseringen gebildet und unterscheidet sich mithin vom 19mer. Angefügt daran sind zwei Pentaprismen, eines flächenverknüpft mit einem Fünfering des Käfigs, das andere flächenverknüpft mit einem Viererring des Käfigs. Beide Pentaprismen sind zudem miteinander noch flächenverknüpft. Es existiert auch hier ein Wassermolekül, das fünffach koordiniert ist. Außer beim 26- und dem 28mer sind keine fünffach koordinierten Wassermoleküle als Bestandteil der globalen Minimalstrukturen zu finden. Eine entsprechende Diskussion des Phänomens fünffach koordinierter Wassermoleküle findet in (2.1.7) statt.

Faßt man die Käfige als erste Hydrathülle des zentralen Wassermoleküls auf, scheint die Anordnung der Ausstülpungen und Anbauten den sukzessiven Aufbau einer zweiten Hydrathülle mit wachsender Clustergröße anzudeuten. Das globale Minimum des 30mers bricht mit der zuvor beobachteten Regelmäßigkeit, es weist kein inneres Molekül auf. Stattdessen ist an seiner Oberfläche eine große Delle gelegen, deren Rand von acht Molekülen gebildet wird. Am Grunde dieser Delle befinden sich zwei Wassermoleküle. Eine Ähnlichkeit zu den Käfiganteilen, die nach Fortnahme der kubischen und pentaprismatrischen Ausstülpungen und Anbauten im Bereich zwischen $n = 23$ und $n = 29$ vorzufinden sind, ist hier nicht von der Hand zu weisen. Der

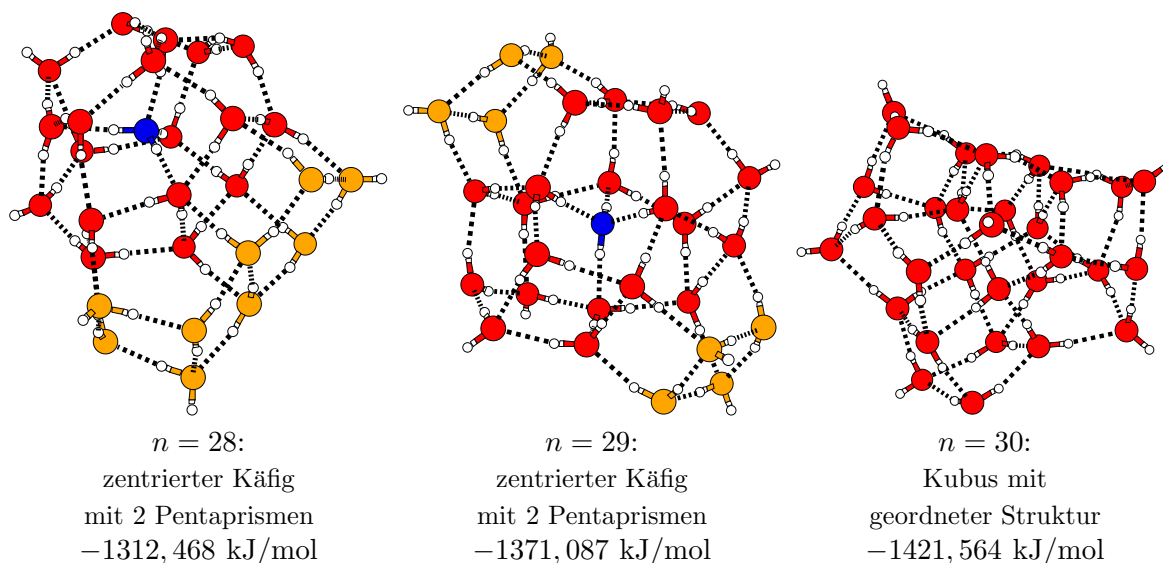


Abbildung 2.10: Globale TTM2-F Minimalstrukturen für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 28 - 30$

Delle gegenüberliegend befindet sich eine kubische Ausstülpung, die gleichsam den Käfiganteil einseitig verschließt. Ohne diesen Kubus ist der verbleibende Rest eine geordnete, d.h. in dem hier verwendeten laxen Sinne, eine symmetrische Struktur.

Das 31- und 32mer

Das 31mer ist dem 30mer ähnlich, und die große Mulde ist geschlossen, so daß die zuvor am Boden der Delle gelegenen Moleküle im Clusterinneren liegen; eine Wasserstoffbrücke zwischen den internen Molekülen besteht nicht. Somit kann das 31mer als Käfig mit zwei inneren Molekülen sowie einer kubischen Ausstülpung angesehen werden. Hier tritt eine weitere Klasse von Strukturen auf, die bis zum größten zu besprechenden Cluster nicht mehr verlassen wird. Über die oben gemachte Aussage bezüglich des Aufbaus einer ersten Hydrathülle ist nun noch einmal kritisch nachzudenken. Alle Anzeichen sprechen hier eher dafür, daß mit wachsender Clustergröße nicht sukzessive Hydrathüllen nach außen aufgebaut werden, sondern nur eine Hydrathülle vorhanden ist, die sich weiter aufbläht, um mehr als einem Molekül Raum zu gewähren. Strenggenommen kann dies einen quasi inversen Aufbau von Hydrathüllen bedeuten: Die sich aufblähende Hydrathülle schafft in ihrem Inneren irgendwann soviel Platz, daß die innenliegenden Moleküle sich selbst wieder in einer mehr oder weniger sphärischen Anordnung befinden, die ihrerseits ein einzelnes Molekül beherbergt usw. Mit dem 32mer folgt ein weiterer Käfig, der zwei innere Moleküle beherbergt, die überdies untereinander durch eine Wasserstoffbrücke miteinander verbunden sind. Der Trend zu zwei internen Molekülen setzt sich fort.

Das 33- und 34mer

Das 33- und 34mer sind erneut Käfigstrukturen mit zwei inneren Molekülen. Beide weisen keine Ausstülpungen oder äußere Anbauten auf. Im 33mer sind die inneren Moleküle miteinander durch eine Wasserstoffbrücke verbunden, im 34mer nicht. Mit wachsender Größe in Richtung

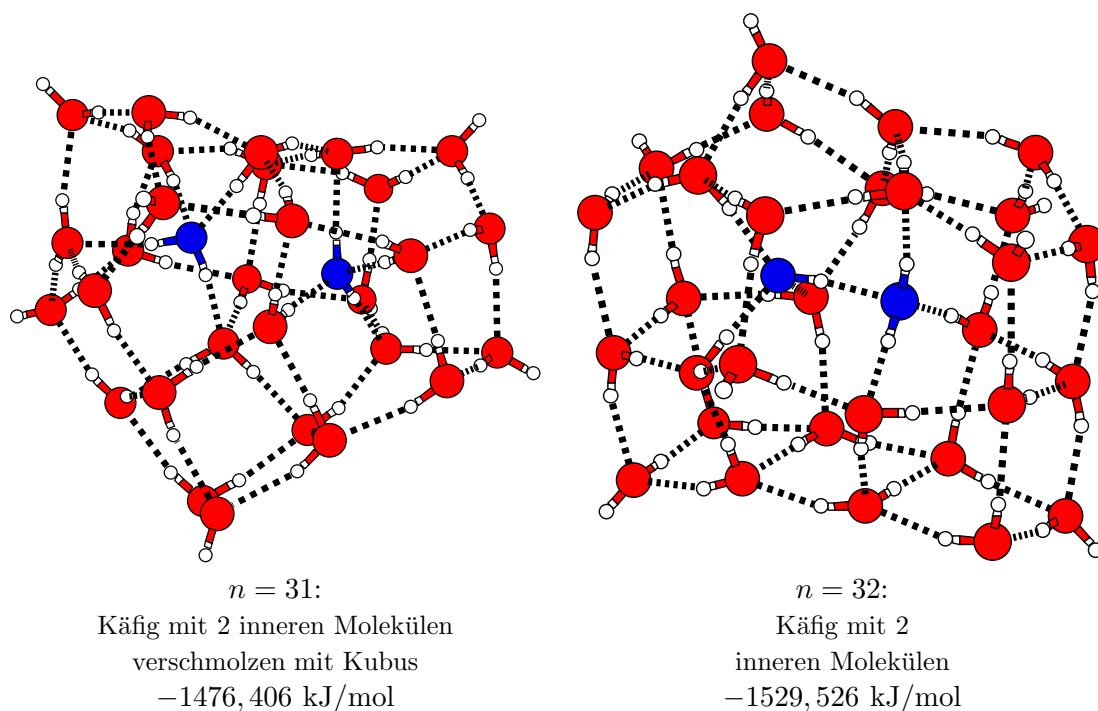


Abbildung 2.11: Globale TTM2-F Minimalstrukturen für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 31 - 32$

auf den Kontinuumszustand mit $n \rightarrow \infty$ ist damit zu rechnen, immer mehr innere Moleküle anzutreffen, die auch untereinander durch Wasserstoffbrücken verbunden sind. Bei $n = 31$ scheint der Übergang zu zwei inneren Molekülen vollzogen zu werden. Im Gegensatz zu dem Übergang von Null zu einem inneren Molekül geschieht dies nicht über einen gewissen Größenbereich ausgedehnt, d.h. verschmiert, sondern abrupt. Sobald die kritische Grenze von 31 Molekülen überschritten ist, weisen alle größeren globalen Minima bis zu $n = 34$ zwei innere Moleküle auf. Da der Rechenaufwand bei der Optimierung mit mehr als der zweiten Potenz der Clustergröße wächst (Abb. 1.27 und 1.28, S. 50), soll auf eine explizite Vorstellung und Diskussion noch größerer TTM2-F-Wassercluster verzichtet werden. Bis zu welcher Größe n sich ein Resultat noch als Vorschlag für das globale Minimum anführen läßt, soll sich am Verlauf der Ausgleichskurven in Abb. 2.15 orientieren, weshalb ein Abbruch bei $n = 34$ sinnvoll erscheint.

Fazit

Innerhalb der ersten dreieinhalb Dekaden treten mit wachsender Clustergröße zwei bemerkenswerte Strukturübergänge auf. Zuerst ist es der an einen gerade-ungerade Wechsel gebundene Übergang der Strukturen zwischen solchen, deren Moleküle alle an der Oberfläche des Clusters liegen, zu denen mit mindestens einem internen, d.h. mit Clathratstruktur. Er erfolgt nicht abrupt, sondern ist über den Bereich $n = 17, \dots, 25$ ausgedehnt oder verschmiert. Ferner fällt auf, daß den globalen Minima zwischen $n = 22$ und $n = 29$ eine deutlich höhere Symmetrie und systematische Ordnung innewohnt als in [24; 51] vermutet worden ist. Gegenüber [51] sind die globalen Minima mit $n = 27, 28$ und $n = 33$ noch einmal verbessert. Das 30mer in der vorliegenden Gestalt gibt wegen der Beschaffenheit seiner oberflächlichen Ringstrukturen Anlaß,

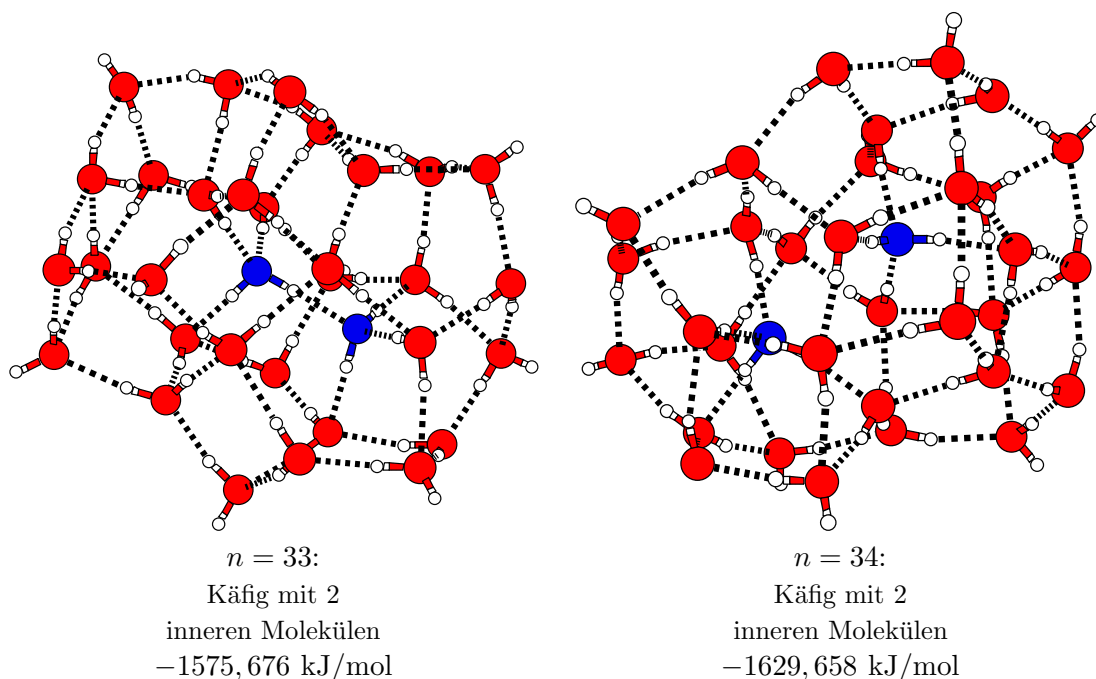


Abbildung 2.12: Globale TTM2-F Minimalstrukturen für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 33 - 34$

an seinem Charakter als globales Minimum zu zweifeln. Trotzdem ist es von bemerkenswert regelmäßiger Struktur. Oberhalb von $n = 30$ bedeuten die Resultate einen weiteren Strukturübergang zu Clathraten mit zwei internen Molekülen. Dieser dehnt sich allerdings über einen deutlich kleineren Größenbereich aus als der zuvor beschriebene. Dem Rückgang von einem inneren Molekül bei $n = 29$ auf Null mit $n = 30$ folgt direkt der Anstieg auf zwei innen liegende Moleküle ohne Änderung bis $n = 34$. Ob dieser Strukturübergang hier bereits abgeschlossen ist, lässt sich allerdings erst dann beantworten, wenn einerseits in Hinblick auf die kubisch mit der Clustergröße skalierende zu investierende Rechenzeit die globalen Minima ab $n = 30$ weiter untermauert und jenseits von $n = 34$ verlässlichere Kandidaten für globale Minima vorliegen. Jenseits von 34 Molekülen sind im Rahmen dieser Arbeit auch noch Optimierungsläufe für deutlich größere Cluster durchgeführt worden. Mit den Resultaten lassen sich obere Schranken für die Energie des globalen TTM2-F-Minimums bis hin zu 105 Molekülen angeben. Insgesamt sind mehr als 198000 Cluster aus diesen Läufen protokolliert. An geeigneter Stelle wird auf diese Resultate zurückgegriffen.

2.1.5 Allgemeine Klassifikationskriterien

Die detaillierte Beschreibung der globalen TTM2-F-Minimalstrukturen hat gezeigt, daß sich durchaus eine gewisse Systematik oder auch ein Bildungsgesetz hinter den mit wachsender Anzahl von Molekülen aufeinander folgenden Wasserclustern verbirgt. Zu klären bleibt noch, ob Quantitäten, die die einzelnen globalen Minima als Ganzes charakterisieren, als Mittel geeignet sind, um weitere Aussagen zu gewinnen. Gegebenenfalls sind auch Aussagen darüber möglich, wie sich die einzelnen Strukturklassen (aus Kuben und/oder Pentaprismen bestehend, Käfigstrukturen) voneinander abgrenzen. Geeignete Größen hierzu sind z.B. geometrischer Natur, wie die Clusteroberfläche und das Clustervolumen. Daneben ist auch noch die Energie, bezogen auf die jeweilige Clustergröße, oder bezogen auf die Energie der zu einem Cluster gegebener Größe beiderseits benachbarten Größen (Stabilitätsfunktion) geeignet.

Wassercluster sind zwar dreidimensionale Gebilde, jedoch wachsen die globalen Minima für $n \leq 16$ quasi eindimensional, die folgenden geradzahigen bis $n = 24$ als quasi zweidimensionale Strukturen. Alle Käfigstrukturen können als dreidimensional aufgefaßt werden, ihre Form ist in erster Näherung sphärisch oder die eines Ellipsoids (vgl. $n = 29$). Ein Volumen, das gleichmäßig von Partikeln erfüllt ist, wächst mit der dritten Potenz seiner charakteristischen Abmessungen, das ist die Kantenlänge eines Kubus oder der Radius einer Kugel. Soll die Dichte konstant bleiben, muß die Partikelanzahl proportional zur dritten Potenz der charakteristischen Abmessung wachsen. Dies gilt sicher sowohl für einen Festkörper als auch für ein Fluid. Um die Frage zu beantworten, ab welcher Größe ein Cluster die Eigenschaften des Kontinuums erreicht, wird die fragliche Eigenschaft als Funktion der inversen Kubikwurzel der Clustergröße n aufgetragen. Mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden läßt sich auf den Kontinuumszustand extrapolieren.

Kleinere Cluster sind mit Sicherheit zu klein, um die zuvor beschriebenen Bedingungen zu erfüllen, denn sie weisen im Verhältnis mehr Oberflächenmoleküle auf, die größeren sind sicher nicht globale Minima, sondern eher relativ hoch gelegene lokale Minima der Potentialenergiehyperfläche. Auf welche Weise dies bei der Bestimmung der Ausgleichsgeraden zu berücksichtigen ist, soll im folgenden ermittelt werden. Als Referenz, die eine bessere Extrapolation zum Kontinuumszustand hin erlaubt, sollen sphärische Ausschnitte aus zwei Modifikationen von Eis, nämlich kubischem (Ic) und hexagonalen Eis (Ih) dienen. In beiden Modifikationen herrscht sogenannte Protonenunordnung, d.h. die Moleküle sind nicht gleichartig, sondern zufällig orientiert. Es handelt sich dabei um Ausschnitte, die einer globalen Orientierungsoptimierung mit anschließender lokaler Optimierung unterworfen worden sind (vgl. 5.2.2, S. 236).

Oberfläche und Volumen von Molekülen

Von Interesse sind die Oberfläche und das Volumen der Cluster in Hinblick auf die Frage, wie die Raumerfüllung, die einerseits von der Packungsdichte der Moleküle und andererseits von deren Orientierung abhängt, mit der Clustergröße variiert. Das Volumen und die Oberfläche eines Moleküls spielen eine entscheidende Rolle, z.B. bei Proteinen im Zusammenhang mit Struktur, Funktion sowie Wechselwirkung. Beginnend mit den globalen Minimalstrukturen in Gestalt clathratartiger Käfige und in der Fortsetzung bei den lokalen Minima mit einer Anzahl von $n = 35$ Molekülen und darüber läßt sich darüber spekulieren, ob ihr Verhältnis von Oberfläche zu Volumen einem Minimalprinzip genügt. Als Hauptschwierigkeit erweist sich die Definition dieser beiden Größen, nämlich Oberfläche und Volumen eines Moleküls. Im Zusammenhang mit Wasserclustern besteht das Problem u.a. in der Bewertung des Hohlraumes von Clathratstrukturen und eventueller Einstülpungen der Oberfläche großer Cluster. Eine Definition von Oberfläche

und Volumen der Cluster ist nicht eindeutig. Die konvexe Hülle eines Clusters als den von ihm erfüllten Raumbereich anzunehmen, ist eine Möglichkeit, doch ist sie zu grob, denn konkave Bereiche der Clusteroberfläche sowie innere Oberflächen hohler Strukturen und Leerräume zwischen den Molekülen werden dabei fälschlicherweise mitberücksichtigt.

In der Vergangenheit sind dazu mehrere verschiedene Ansätze unternommen worden, die zugängliche Moleküloberfläche zu beschreiben. Die **zugängliche Oberfläche** (solvent accessible surface) eines Atoms ist derjenige Teil der Oberfläche einer Kugel des Radius r , an dem das Zentrum eines Lösungsmittelmoleküls in Kontakt mit diesem Atom platziert werden kann, ohne ein anderes Atom des Moleküls zu durchdringen. Der Radius r ist gegeben durch die Summe des Van-der-Waals-Radius des Atoms und dem Radius des Lösungsmittelmoleküls. Dabei ist von einer Probesphäre als Repräsentant eines Lösungsmittels ausgegangen worden, das mit den Atomen des Moleküls, die als Kugeln mit entsprechendem Van-der-Waals-Radius angenommen werden, in Kontakt gebracht wird [61].

Die **molekulare Oberfläche** (molecular surface) weicht in ihrer Definition davon ab [62]. Sie setzt sich aus den Teilen der Van-der-Waals-Oberfläche zusammen, die tatsächlich in Kontakt mit der Probesphäre kommen können sowie der reentrant surface (ablaufigvariante Oberfläche), die aus denjenigen Flächenstücken besteht, die die Probesphäre dem Molekül zuwendet, wenn sie gleichzeitig in Kontakt mit mehreren Atomen des Moleküls ist. Die Kontaktoberfläche ist das Minimalvolumen eines Moleküls ist das Volumen, das von der Van-der-Waals-Oberfläche eingeschlossen wird. Hier wird ebenfalls von einer Probesphäre als Repräsentant des Lösungsmittels ausgegangen, das quasi über die Moleküloberfläche gerollt wird.

Beschreibungen der Berechnung der zuvor definierten molekularen Oberfläche und des molekularen Volumens finden sich z.B. in [63; 64]. Dabei scheinen die Begriffe solvent accessible surface und molecular surface nicht einheitlich verwendet zu werden, in [63] wird der Begriff molecular surface als der allgemeinere Ausdruck verwendet.

Die Modellierung der Probesphären bedarf hier einer Vorüberlegung. Da hier die Wassercluster als vom Vakuum umgeben angenommen werden, liegt kein Lösungsmittel vor. Selbst wenn man die Probesphären als Wassermoleküle auffaßte, würde die Berechnung ungenauer, denn die Lösungsmittelmoleküle sind dann deutlich gröber modelliert als die Moleküle im Cluster. Die folgenden Betrachtungen sollen daher nur die Van-der-Waals-Oberfläche bzw. das Van-der-Waals-Volumen der Wassercluster erfassen. In diesem Sinne ist dann der Radius der Probesphäre Null. Zur Berechnung von Oberfläche und Volumen der Wassercluster wurde das Programm ARVO [65; 66] verwendet. Mit ARVO ist ein Programm in FORTRAN realisiert, das das Volumen und die Oberfläche überlappender Kugeln analytisch exakt berechnet. Dabei darf das Volumen der Durchschnitte nicht mehrfach berücksichtigt werden, und auch der Anteil der Oberfläche einer Kugel, der innerhalb einer anderen Kugel liegt, trägt nicht zur Oberfläche der gesamten Anordnung bei. Die Gleichung, die den allgemeinen Fall dreier Kugeln beschreibt, gibt einen Eindruck über die Anzahl der zu berücksichtigenden Einzelrelationen:

$$\begin{aligned} V(S_1 \cap S_2 \cap S_3) = & V(S_1 \cup S_2 \cup S_3) \\ & - [V(S_1 \cup S_2) + V(S_2 \cup S_3) + V(S_1 \cup S_3)] \\ & + [V(S_1) + V(S_2) + V(S_3)] \end{aligned}$$

Eine analoge Gleichung gilt für die Oberflächen A , wobei einfach V durch A zu ersetzen ist. Ist ein aus n Atomen bestehendes Molekül M durch n Kugeln $S_1 \dots S_n$, so ist $M = \bigcup_{i=1}^n S_i$. Dann

gilt:

$$V(M) = \iiint_{V(M)} dx dy dz = \iint_{O(M)} z dx dy = \sum_{i=1}^n \iint_{O_i(M)} z dx dy$$

wobei $V(M)$ das Volumen des Moleküls bezeichnet. $O(M)$ ist die Oberfläche von M und die $O_i(M)$ sind die Anteile der Oberflächen S_i , welche sich außerhalb aller benachbarter Sphären befinden. Das Volumen wird als Oberflächenintegrale zweiter Art erfaßt. Mit Hilfe stereographischer Projektion lassen sich die Oberflächenintegrale in eine Summe aus Doppelintegralen überführen, die wiederum auf Kurvenintegrale zurückgeführt werden.

Die Oberfläche des Moleküls $A(M)$ ergibt sich gemäß:

$$A(M) = \iint_{O(M)} |d\sigma| = \sum_{i=1}^n \iint_{O_i(M)} |d\sigma| = \sum_{i=1}^n A_i$$

ARVO berücksichtigt nicht ausdrücklich Kavitäten in Molekülen [65]. Was für große Moleküle wie z.B. Proteine von Belang ist, spielt für die Wassercluster hier keine Rolle. Nicht so etwas wie die solvent-accessible surface ist von Interesse als vielmehr der Anteil der Raumerfüllung der Wassermoleküle eines Clusters. Bei der Berechnung von Volumen und Oberfläche der Wassercluster sind die Wasserstoff- und Sauerstoffatome als Sphären mit dem jeweiligen Van-der-Waals-Radius angenommen worden. Mithin ist das Resultat der Rechnungen im Sinne der vorangegangenen Definitionen die Van-der-Waals-Oberfläche und das Van-der-Waals-Volumen des jeweiligen Clusters.

Volumen pro Molekül bei TTM2-F-Wasserclustern

Unter Verwendung der Van-der-Waals-Radien des Wasserstoffs ($1,0 \text{ \AA}$), des Sauerstoffs ($1,4 \text{ \AA}$) und dem OH-Gleichgewichtsabstand (TTM) von $0,9572 \text{ \AA}$ ist das Eigenvolumen eines Wassermoleküls durch drei Sphären beschrieben, die sich teilweise durchdringen. Das Gesamtvolumen

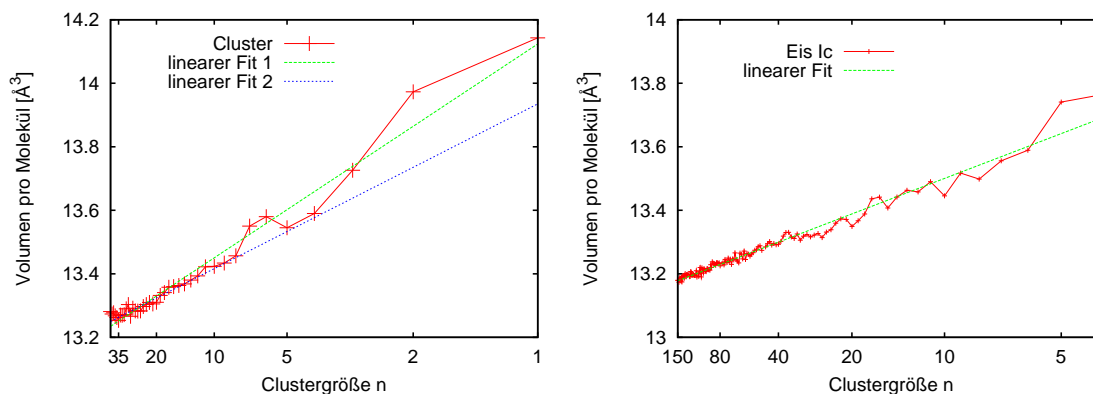


Abbildung 2.13: Volumen pro Molekül in \AA^3 als Funktion der Clustergröße n . Links: globale Minima, rechts: Ausschnitte aus Eis Ic

eines Clusters ergibt sich ist gemäß $V = \bigcup_{i=1}^{3n} V_i$. Der Quotient aus Clustergröße und Gesamtvolumen kann als Maß für die Packungsdichte herangezogen werden. In Abb. 2.13 links ist das

Eigenvolumen pro Molekül als Funktion der Clustergröße für die globalen Minima aufgetragen. Die Extrapolation zum Kontinuumsfall hin ergibt im Falle der Berücksichtigung von $x \in [1, 40]$ eine Ausgleichsgerade gemäß $f(x) := 1,25657 \cdot x + 12,8671$ somit als asymptotischen Wert für das Eigenvolumen $12,87 \text{ \AA}^3$ pro Molekül. Bei einer Einschränkung auf das Größenintervall $x \in [14, 37]$ resultiert eine Gerade der Form $f(x) := 0,968044 \cdot x + 12,967$ entsprechend einem Extrapolationswert von $12,97 \text{ \AA}^3$ pro Molekül. Dabei liegt das Eigenvolumen pro Molekül zwischen $14,14 \text{ \AA}^3$ pro Molekül für $n = 1$ und $13,27 \text{ \AA}^3$ für $n = 35$, was einer relativen Differenz von 7 % entspricht. Im extrapolierten Kontinuumsfall beträgt der relative Unterschied zum Monomer 9 %. Wie zu erwarten weichen die Werte für kleine n deutlich von dem linearen Trend ab, denn alle Moleküle sind Teil der Clusteroberfläche, und zu einem gegebenen Molekül gibt es nur in einem beschränkten Richtungsbereich Nachbarmoleküle, sodaß das Teilvolumen, das innerhalb der Durchschnitte der Sphären verschiedener Moleküle gelegen ist, im Vergleich zu größeren Clustern geringer ausfällt.

Zum Vergleich nach Abb. 2.13 rechts ist das Eigenvolumen pro Molekül als Funktion der Größe global orientierungsoptimierter sphärischer Ausschnitte aus Eis Ic zu sehen. Die Ausgleichsgerade umfaßt den gesamten Größenbereich $4 \leq n \leq 150$ und genügt der Gleichung $f(x) := 1,16824 \cdot x + 12,9582$ mit einem Wert von $12,96 \text{ \AA}^3$ pro Molekül. Eine auf dieselbe Weise gewonnene Ausgleichsgerade für global orientierungsoptimierte sphärische Ausschnitte aus Eis Ih entspricht der Funktionsgleichung $f(x) := 1,12418 \cdot x + 12,9714$ und $12,97 \text{ \AA}^3$ pro Molekül. Die Differenz der für den Kontinuumszustand extrapolierten Werte der beiden Eismodifikationen ist mit $0,01 \text{ \AA}^3$ pro Molekül nur marginal. Auf $12,97 \text{ \AA}^3$ pro Molekül gelangt auch die Extrapolation der Clusterresultate mit dem eingeschränkten Größenintervall, wobei die Werte für kleine Cluster deutlich von der Ausgleichsgeraden abweichen. Ohne diese Einschränkung paßt die entsprechende Ausgleichsgerade bei den kleinen Clustern, doch die Extrapolation $n \rightarrow \infty$ liefert ein schlechteres Resultat. Mithin ist davon auszugehen, daß die Resultate für kleine Cluster mit $n < 14$ aber auch diejenigen großer Cluster, die mit hoher Wahrscheinlichkeit lediglich lokale Minima darstellen, die Extrapolation maßgeblich beeinflussen. In den aus den beiden Eismodifikationen stammenden Extrapolationswerten ist die relative Übergewichtung kleiner Cluster dadurch kompensiert, daß das Fitintervall wesentlich über einen Wert von $n = 40$ ausgedehnt ist.

Verhältnis von Clustervolumen zu -oberfläche bei TTM2-F-Wasserclustern

ARVO berechnet simultan zum Volumen auch die resultierende Gesamtoberfläche. Sie ist gegeben gemäß $O = \bigcup_{i=1}^{3n} O_i$. Der Auftragung gemäß Abb. 2.14 wird das Verhältnis von Clusteroberfläche zu Clustervolumen mit wachsender Clustergröße geringer. Links ergibt eine Extrapolation zum Kontinuumsfall bei Berücksichtigung von $x \in [1, 40]$ eine Ausgleichsgerade gemäß $f(x) := 0,558579 \cdot x + 1,51253$, also als Wert für den Kontinuumszustand $1,51 \text{ \AA}^{-1}$ pro Molekül. Wird der Fitbereich eingeschränkt auf $x \in [14, 37]$, so folgt die Ausgleichsgerade der Funktion $f(x) := 0,317141 \cdot x + 1,59666$, entsprechen einem asymptotischen Kontinuumswert von $1,60 \text{ \AA}^{-1}$ pro Molekül. Der Wert für das Verhältnis von Clusteroberfläche zu -volumen pro Molekül liegt hier zwischen $2,09 \text{ \AA}^{-1}$ bei $n = 1$ und $1,70 \text{ \AA}^{-1}$ bei $n = 35$, was einer relativen Differenz von 23 % entspricht, während der relative Unterschied zum Monomer bezogen auf den Extrapolationswert 31 % beträgt.

Nach Abb. 2.13 rechts ist das Verhältnis von Clusteroberfläche zu -volumen als Funktion der

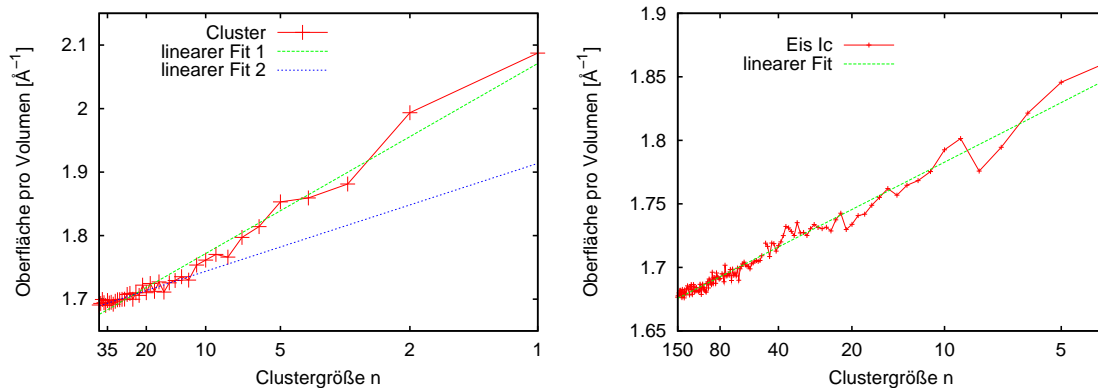


Abbildung 2.14: Verhältnis von Clusteroberfläche zu -volumen in \AA^{-1} als Funktion der Clustergröße n . Links: globale Minima, rechts: Ausschnitte aus Eis Ic

Größe global orientierungsoptimierter sphärischer Ausschnitte aus Eis Ic zu sehen. Die Ausgleichsgerade umfaßt den gesamten Größenbereich $4 \leq n \leq 150$ und genügt der Gleichung $f(x) := 0,38866 \cdot x + 1,60244$, also $1,60 \text{ \AA}^{-1}$ pro Molekül. Entsprechend kann wieder mit den Ausschnitten aus Eis Ih verfahren werden. Dann gelangt man zu einem linearen Fit nach $f(x) := 0,399264 \cdot x + 1,59866$, ebenfalls $1,60 \text{ \AA}^{-1}$ pro Molekül. Zwischen den zum Kontinuumsfall extrapolierten Werten der beiden Eismodifikationen besteht kein Unterschied, außerdem ist er identisch mit dem extrapolierten Wert der Cluster bei eingeschränktem Größenintervall. Eine deutliche Abweichung ist jedoch zum Extrapolationswert der Cluster bei Berücksichtigung aller Werte $1 \leq n \leq 40$ für die Ausgleichsgerade zu verzeichnen. Wie auch zuvor beim Eigenvolumen kommt hier der Einfluß der kleinen Cluster und der großen lokalen Minimalstrukturen zum Tragen.

Zusammenfassend ist zu bemerken, daß die Wassercluster mit wachsender Größe immer kompakter werden, wie sich am sinkenden Wert des Volumens pro Molekül ablesen läßt. In ähnlichem Maße muß auch die Oberfläche pro Molekül geringer werden, sodaß es zu einer Abnahme des Verhältnisses von Clusteroberfläche zu Clustervolumen pro Molekül von etwa 31 % zwischen dem Monomer und dem Kontinuumszustand kommt. Quantitativ sind diese Größen noch von den zugrundegelegten Van-der-Waals-Radien abhängig. Qualitativ ist mit Sicherheit davon auszugehen, daß die untersuchten Größen mit wachsender Clustergröße abnehmen. Schließlich stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Raumerfüllung eines gegebenen Volumens durch die Moleküle und der Durchdringung der einzelnen Atome im Bild des Kalottenmodells ein.

Energie pro Molekül

Die Energie pro Molekül muß sich in Hinblick auf den Wert im Kontinuum mit wachsender Clustergröße einem festen Wert nähern. Tatsächlich liefern beide Darstellungen in Abb. 2.15 eine sinkende Energie pro Molekül mit zunehmender Clustergröße und nähern sich asymptotisch einem Grenzwert, der dem des Kontinuums entspricht. Hier soll bewußt nicht auf einen Vergleich mit den beiden zuvor verwendeten Eismodifikationen zurückgegriffen werden. Dies soll vielmehr später unter einem anderen Aspekt erfolgen. Stattdessen soll hier genauer untersucht werden, wie sich verschiedene Fitvarianten auf den Extrapolationswert auswirken. Mit

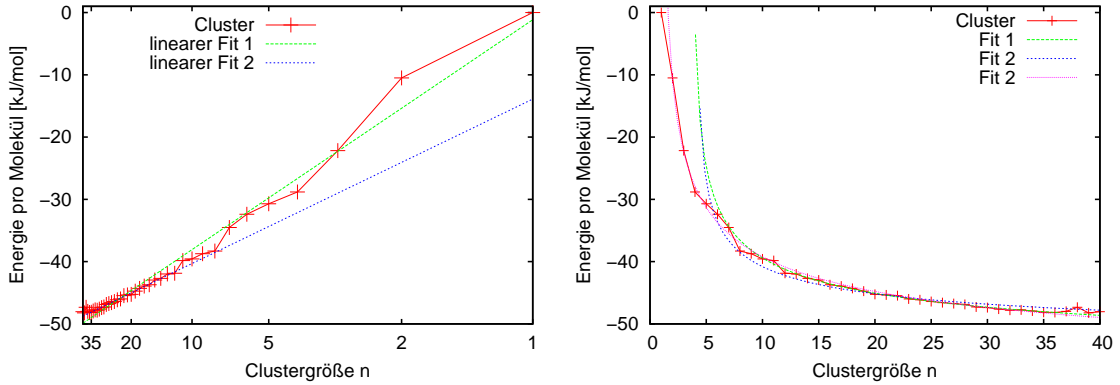


Abbildung 2.15: Energie pro Molekül in kJ/mol als Funktion der Clustergröße n .

Hilfe der linearen Näherung entsprechend der Auftragung der Energie pro Molekül als Funktion der inversen Kubikwurzel der Clustergröße n gemäß Abb. 2.15 links ergibt die Fitfunktion $f(x) := 68,8718 \cdot x - 70,0362$ unter der Berücksichtigung des gesamten Intervalls $x \in [1, 40]$ in der Extrapolation eine Energie von $-70,03$ kJ/mol. Innerhalb des Fitintervalls ist die Qualität der Näherung sehr gut. Mit der Funktion $f(x) := 49,2816 \cdot x - 63,1755$ erhält man bei der Extrapolation auf das Kontinuum einen Wert von $-63,18$ kJ/mol, wobei der Fit auf $x \in [14, 37]$ eingeschränkt ist. Unterhalb von $n = 14$ weichen die Werte von der so bestimmten Ausgleichsgeraden deutlich ab. Zum Vergleich sollen Werte für die Eismodifikationen Ih und Ic unter Verwendung des TIP4P-Potentials dienen. In [67] werden dazu $-56,3$ kJ/mol bzw. $-56,5$ kJ/mol genannt. Sie basieren auf NPT-Molekulardynamik-Simulationen bei 5 K. Zumindest eine Übereinstimmung in derselben Größenordnung ist damit feststellbar.

Unternimmt man keine lineare Näherung, sondern eine nichtlineare, so ist das Resultat von den Startwerten der zu optimierenden Parameter abhängig; es handelt sich dabei ebenfalls um die Bestimmung eines globalen Minimums. In Abb. 2.15 rechts sind drei verschiedene, nichtlineare Näherungen gemäß $f(x) := a \cdot (x - b)^{-1/3} + c$ zu sehen (in kJ/mol):

$$f(x) := 38,434 \cdot (x - 3,7292)^{-1/3} - 60,2489$$

$$f(x) := 27,9047 \cdot (x - 4,12623)^{-1/3} - 56,2702$$

$$f(x) := 52,2436 \cdot (x - 1,06682)^{-1/3} - 64,3945$$

Die erste ist beschränkt auf das Intervall $x \in [14, 37]$ und nähert sich asymptotisch einem Wert von $-60,25$ kJ/mol, was dem zuvor erwähnten Referenzwert deutlich näher kommt. Allerdings überschätzt dieser Fit die Energie pro Molekül für alle n jenseits von 25, und unterhalb von $n = 5$ ist er keine vernünftige Näherung mehr. Der zweite Fit umfaßt das Intervall $x \in [4, 40]$ und stellt eine deutlich bessere Näherung für das gesamte Größenintervall $5 \leq n \leq 40$ dar. Er nähert sich asymptotisch dem Wert $-56,27$ kJ/mol. Damit liegt er näher als die linearen Näherungen bei der vorangenannten Referenz. Schließlich umfaßt der dritte Fit das gesamte Größenintervall $x \in [1, 40]$. Er liefert die augenscheinlich beste Näherung einschließlich der kleinen Cluster, seine waagerechte Asymptote befindet sich bei $-64,40$ kJ/mol.

Anscheinend gibt es hier zwei schlecht miteinander zu vereinbarende Aussagen, die mit einem Fit beantwortet werden können. Zum einen ist eine Ausgleichskurve zu finden, die möglichst

für den gesamten zugrundegelegten Größenbereich einen guten Fit darstellt, zum anderen eine Ausgleichskurve, die auch unter gewissen Zugeständnissen an die Gültigkeit des Fits innerhalb des zugrundeliegenden Größenbereiches eine engere Annäherung an den Wert des Kontinuumszustandes gewährleistet. Die Ausgleichskurven, die den gesamten Größenbereich berücksichtigen und innerhalb dieses Bereiches für alle Werte einen guten Fit darstellen, unterschätzen den Kontinuumswert deutlich. Es ist davon auszugehen, daß die Auswahl des Größenintervalls für die Ausgleichskurve stark die Extrapolation beeinflusst. In einer sehr konservativen Sichtweise der Daten sind alle Resultate für $n \geq 30$ lediglich als lokale Minima einzustufen. Damit stellen aber diese Energien immerhin noch eine obere Schranke für die jeweilige Größe n dar. Gleichfalls sind die Quotienten aus Energie und Clustergröße obere Schranken. Andererseits weichen entsprechend Abb. 2.15 links die Werte für kleine Cluster mit $n < 14$ deutlich von einem linearen Trend ab. Kleine Cluster weisen eine im Verhältnis zum Volumen größere Oberfläche auf, womit sich diese Abweichung begründen läßt. Um dennoch eine Ausgleichskurve zu erzeugen, die allen Clustergrößen gerecht wird, kann z.B. eine unterschiedliche Gewichtung der einzelnen Größen n erfolgen. Allerdings ist gerade die entsprechende Gewichtungsfunktion unbekannt und so kann a priori nicht beantwortet werden, welche Variante die bessere Lösung darstellt. Schließlich kann aber auch das Größenintervall selbst eingeschränkt werden, um zu einem anderen Fit zu gelangen.

Dies ist im vorliegenden Fall durch einen nichtlinearen Fit eingeschränkt auf den Größenbereich $4 \leq n \leq 40$ gelungen. Idealerweise wird ein Fit beiden Bedingungen gerecht. Im Hinblick darauf fehlen Werte für globale Minima jenseits von $n = 40$, die das relative Übergewicht der kleinen Cluster kompensieren bzw. Werte für Clustergrößen, denen eindeutig schon Kontinuums-eigenschaften zukommen, wie z.B. das Vorhandensein von eisartigen Bereichen. Anderenfalls hängt die Qualität eines Fits immer von der Fragestellung ab. Hier kann jedoch mindestens konstatiert werden, daß sich die Energie pro Molekül einem endlichen Wert annähert, der sich nicht nur in derselben Größenordnung wie der Referenzwert befindet, sondern bei einer Einschränkung des Fitintervalls diesen auch gut reproduziert. Mit den dort eingehenden Clustergrößen bis $n = 40$ ist der Bereich des Kontinuums allerdings bei weitem noch nicht erreicht.

Stabilitätsfunktion – Magische Zahlen

Stabilität von Clustern ist ein durchaus mehrdeutiger Begriff. Bezogen auf die Abfolge der globalen Minima ist dies verbunden mit dem Übergang zwischen Clustern verschiedener Anzahl von Molekülen. Durch Verdampfen einzelner Moleküle kann der Übergang einer Clustergröße zur nächstkleineren beschrieben werden. Andererseits gibt es auch eine Stabilität einer Clusterstruktur fester Größe n gegenüber Isomerisation, d.h. der Änderung des Sauerstoffgerüsts. Hier soll zunächst die Stabilität in ihrer Größe benachbarter globaler Minima betrachtet werden. Eingedenk der in dieser Arbeit verwendeten Optimierungsstrategie kann für die bei solchen Übergängen stattfindenden Prozesse im Hinblick auf den Reaktionsweg keine Aussage gewonnen werden. Als Maß für diese Stabilität wird die Stabilitätsfunktion $E_{n-1} + E_{n+1} - 2E_n$ (Abb. 2.16), die die Energie einer Clustergröße n mit der der ihr benachbarten Größen $n - 1$ und $n + 1$ vergleicht [68]. Die Änderung einer Anzahl von Clustern N_n einer Größe n wird hervorgerufen durch die Verdampfung eines Moleküls von Clustern der Größe n und $n + 1$:

$\Delta N_n \sim N_{n+1}W_{n+1 \rightarrow n} - N_n W_{n \rightarrow n-1}$, wobei für die Verdampfungswahrscheinlichkeiten gilt:

$$W_{n+1 \rightarrow n} \sim e^{-(E_n + E_1 - E_{n+1})/kT} \quad \text{und} \\ W_{n-1 \rightarrow n} \sim e^{-(E_{n-1} + E_1 - E_n)/kT}$$

Bezeichnet T die Temperatur des Clusters folgt mit $E_1 = 0$ daraus:

$$\Delta N_n \sim N_{n+1} e^{-(E_n - E_{n+1})/kT} \left(1 - \frac{N_n}{N_{n+1}} e^{-(E_{n-1} - 2E_n + E_{n+1})/kT} \right) \quad (2.5)$$

Das Argument der Exponentialfunktion im eingeklammerten Term enthält gerade die Stabilitätsfunktion. Ist sie positiv, wird ΔN_n kleiner, d.h. die Anzahl der Cluster der Größe n wird die der benachbarten Größen überwiegen. Dieser Ansatz ist zwar in Verbindung mit Lennard-Jones-Clustern gemacht worden, doch geht an keiner Stelle eine Eigenschaft dieses Potentials ein, sodaß einer Anwendung auf neutrale Wassercluster nichts widerspricht. Anschaulich ist ein Maximum bei einer gewissen Größe n zu interpretieren als energetischer Vorteil der entsprechenden Clusterstruktur gegenüber der linearen Interpolation zwischen den Clustern benachbarter Größe. Solcher Clustergröße, die mit einem Maximum der Stabilitätsfunktion einhergeht, wird üblicherweise der Status einer Magischen Zahl zuerkannt. Mit Ausnahme der beiden deutlichen

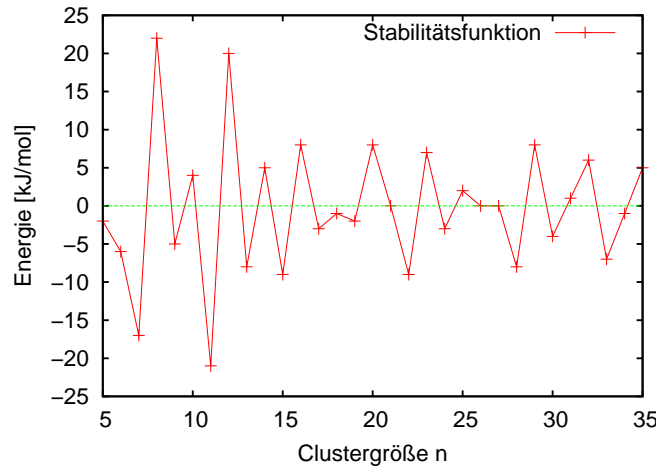


Abbildung 2.16: Stabilitätsfunktion: $E_{n-1} + E_{n+1} - 2E_n$ in kJ/mol als Funktion der Clustergröße n .

Spitzen bei $n = 8$ und $n = 12$ sind bei anderen Clustergrößen keine vergleichbar deutlichen Maxima zu sehen. Allerdings ist bei $n = 21$ ein Übergang von geradzahligen zu ungeradzahligen Größen zu verzeichnen. Zwischen $n = 7$ und $n = 21$ sind die geradzahligen Cluster nach dieser Darstellung stets als stabiler denn ihre ungeradzahligen Nachbarn einzustufen. Im Bereich von $n = 21$ bis $n = 31$ kehrt sich diese Eigenschaft um, hier sind die ungeradzahligen Cluster stabiler als ihre geradzahligen Nachbarn. Im Hinblick auf die in den entsprechenden Größenbereichen vorliegenden Strukturen schneiden die ungeradzahligen Clustergrößen $n = 7, 11, 13$ mit ihren kantenüberbrückenden Molekülen unterdurchschnittlich schlecht ab. Desgleichen ist die Stabilität der reinen clathratartigen Käfigstrukturen $n = 17, 19$ auffallend gering im Vergleich zu den

beiden jeweils benachbarten, geradzahligen globalen Minimalstrukturen. Die Stabilitätsfunktion hat bei $n = 21$ etwa den Wert Null, was das globale Minimum des 21mers als weniger auffällig erscheinen läßt, als es seine geometrische Gestalt vermuten läßt. Zwischen $n = 21$ und $n = 25$ sind umgekehrt die geordneten Strukturen aus Kuben und Pentaprismen weniger stabil als die zu ihnen benachbarten ungeradzahligen Strukturen. Der Verlauf der Stabilitätsfunktion zwischen $n = 25$ und $n = 29$ ergibt eine höhere Stabilität für diese beiden Randwerte als deren jeweilige Nachbarn. Die Cluster der Größen $n = 26$ und $n = 27$ zeichnen sich dadurch aus, daß die Stabilitätsfunktion hier praktisch verschwindet. Eine Interpretation des Funktionsverlaufes jenseits von $n = 29$ soll unterbleiben, denn ob der Strukturübergang zu zwei inneren Molekülen mit $n = 34$ abgeschlossen ist, ist nicht zu entscheiden, und die noch größeren Cluster sind eher als tiefliegende lokale Minima einzustufen. Zusammenfassend sind lediglich zwei signifikante Maxima der Stabilitätsfunktion, jenes bei $n = 8$ und das andere bei $n = 12$ augenscheinlich. Ersterem liegt ein einfacher Kubus, letzterem eine Struktur aus zwei flächenverknüpften Kuben zugrunde. Hieraus eine allgemeingültige Aussage über den Zusammenhang zwischen den Maxima der Stabilitätsfunktion und der geometrischen Gestalt des globalen Minimums einer Größe n ableiten zu wollen ist schlechterdings unmöglich. Es bleibt offen, ob nicht bei größeren n signifikante Maxima zu finden sind. Weiter unten wird noch einmal das Phänomen Magischer Zahlen im Zusammenhang massenspektroskopischer Untersuchungen von Wasserclustern aus Überschalldüsenstrahlen diskutiert (2.1.6, S. 99).

Molekültypen und Clustergröße

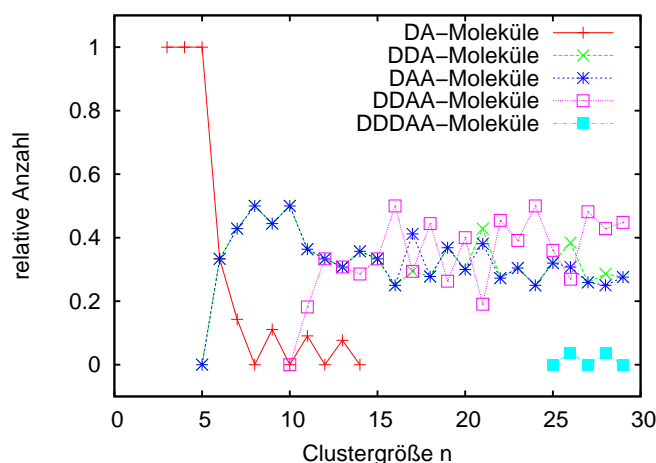


Abbildung 2.17: Relative Häufigkeit der Moleküle bezüglich ihrer Donator/Akzeptorkonfiguration als Funktion der Clustergröße

Bei der Beschreibung der einzelnen globalen Minimalstrukturen wurde schon deutlich, daß kantenüberbrückende Moleküle kein Strukturmerkmal darstellen, das jenseits von $n = 13$ wiederkehrt. DA-Moleküle mit ihren nur zwei Wasserstoffbrücken werden also vermieden, wenn es möglich ist. Anhand der relativen Häufigkeitsverteilung der nach ihrer Donator-/Akzeptorkonfiguration aufgeschlüsselten Moleküle (Abb. 2.17) ist dies in einer Übersicht noch einmal zusammengefaßt. Die Ringstrukturen zwischen $n = 3$ und $n = 5$ bestehen ausnahmslos aus

DA-Molekülen. Im Hexamer befinden sich DA-, DAA- und DDA-Moleküle jeweils zu gleichen Teilen. Zwischen $n = 7$ und $n = 14$ weisen nur die ungeradzahigen globalen Minimalstrukturen DA-Moleküle auf. In der Regel sind im gezeigten Größenintervall die DAA- und DDA-Moleküle in gleicher Anzahl enthalten. Vier Ausnahmen sind mit $n = 17, 21, 26$ und 28 gegeben. In den beiden letztgenannten Clustern treten fünffach koordinierte Moleküle vom DDDAA-Typ auf. Es fällt noch das relative Übergewicht der DDAA-Moleküle auf, wo die entsprechende Minimalstruktur aus Kuben und/oder Pentaprismen besteht ($n = 16, 18, 20, 22, 24$) sowie bei den Strukturen mit $n = 25, 27, 28, 29$, die clathratartige Käfige enthalten.

2.1.6 Experimentelle Methoden – Magische Zahlen

In einer Reihe von Arbeiten werden Wassercluster im Hinblick auf Größe und Struktur untersucht. Dabei lassen sich diese in zwei Gruppen unterteilen. Experimentelle und theoretische Untersuchungen geladener Cluster, sei es in Gestalt von $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ oder in Gestalt von Alkalikationen-Mikrosolvatationsclustern. In diesem Zusammenhang treten in den experimentellen Untersuchungen wiederkehrend Cluster bestimmter Größen mit besonders hoher Anzahl im Vergleich zu benachbarten Größen auf. Sie werden als besonders stabil interpretiert und daher die Anzahl der in ihnen enthaltenen Moleküle als Magische Zahlen bezeichnet. Andere Arbeiten enthalten Resultate (z.B. Infrarotspektren) neutraler Wassercluster sogar bis hin zu solchen, die sich auf größenselektive Darstellung der Cluster stützen. Zu bewerten sind hier diese Verfahren in bezug auf Relevanz für die in dieser Arbeit vorgelegten Wassercluster und der experimentellen Zugänglichkeit dieser Cluster.

Geladene Cluster

Mit der Möglichkeit der Erzeugung von Wasserclustern stellt sich unmittelbar die Frage nach deren Größe und Gestalt. Zur Größenselektion ist in vielen Fällen ein Massenspektrometer verwendet worden. Zum Nachweis ist es jedoch dabei erforderlich, die Cluster zu ionisieren oder Wassermoleküle sich an $(\text{H}_3\text{O})^+$ anlagern zu lassen und so Wassercluster zu erzeugen. Aus Auffälligkeiten in der so gemessenen Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Clustergrößen wurden Rückschlüsse auf deren Gestalt unternommen [69–75]. Der Begriff der Magischen Zahl für jene Clustergrößen, die besonders häufig auftreten, ist an dieser Stelle eingeführt worden. Searcy et al. [69] berichten über das Entstehen von Wasserclustern an $(\text{H}_3\text{O})^+$ -Ionen in einer Umgebung aus feuchtem Argon bzw. feuchtem Helium für $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ bis zu $n = 28$. Der Aufbau des Experimentes ist dreistufig. An die Clusterquelle schließt sich eine Kammer an, in der die Cluster zusammen mit einem Trägergas als Überschalldüsenstrahl eintreten. Die dabei auftretende adiabatische Kühlung bewirkt eine Übersättigung des Wasserdampfes im Düsenstrahl, dabei können die Wassercluster weitere Moleküle anlagern und wachsen. Schließlich erfolgt die Detektion in einem Quadrupolmassenspektrometer. Vor dem Durchgang durch die Überschalldüse sorgt eine Koronaentladung für die Ionisierung der Cluster. Positive Ionen, die bei Entladungen in feuchter Luft oder Argon entstehen, erzeugen schnell $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ mit verschiedenem n in einer Reihe von molekularen Reaktionen, ähnliches gilt auch für Helium. Die Wachstumsrate ist dabei proportional zum Quadrat des Druckes und verläuft gemäß der folgenden Reaktion



wobei M z.B. Helium bezeichnet.

Wegen eines auffallenden Intensitätsmaximums in der Clusterverteilung bei $n = 21$ entsprechend $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ wird unter der Annahme einer dodekaedrischen Anordnung, die ein einzelnes Wassermolekül umschließt, die besondere Stabilität dieser Clustergröße betont. Eine entsprechende Beobachtung eines Intensitätsmaximums in der Clusterverteilung wird auch von Lin in [70] berichtet. Die Experimente von Searcy et al. [69] sowie Lin [70] unterscheiden sich prinzipiell in der Reihenfolge von Ionisation und Clusterwachstum. Erstere erzeugen Cluster um $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$ -Ionen herum, während letztere die Cluster nach ihrer Entstehung ionisieren. Speziell bedeutet dies im Aufbau des Experimentes keine Ionisation vor dem Durchtritt durch die Überschalldüse. Insofern geht das letztere Experiment zwar von neutralen Clustern aus, detektiert aber geladene. Eine Aussage über die Stabilität einer bestimmten Größe neutraler Cluster im Vergleich zu anderen Größen ist allerdings nur dann legitim, wenn die Ionisation keinen wesentlichen Einfluß auf das Clusterwachstum oder den Clusterzerfall nimmt, d.h. die Zeit zwischen Ionisation und Detektion muß hinreichend kurz sein.

Zwar sind die Verteilungen der Cluster in den beiden Experimenten auf verschiedene Ursachen zurückzuführen: Die Daten von Searcy et al. sind charakteristisch für eine Gleichgewichtsverteilung der Clustergrößen, die von einer Clusterbildung an einem Ion ausgeht. Jene von Lin gehen zurück auf eine Gleichgewichtsverteilung der Clustergrößen entsprechend einer homogenen Keimbildung, d.h. global fällt sie ab wie eine Exponentialfunktion mit wachsender Clustergröße. Dennoch befindet sich ein auffälliges Maximum in beiden Fällen mit $n = 21$ an derselben Stelle. Die Clustergröße $n = 21$ ist interpretierbar als eingefrorener Übergangszustand, der besonders stabil sowohl gegenüber Wachstums als auch Zerfallsprozessen ist. Ursächlich für den Clusterzerfall können intermolekulare Vibrationen sein, d.h. Streck- und Biegeschwingungen der OH-Bindungen und damit der Wasserstoffbrücken. Eine konstruktive Interferenz der Normalmoden kann das Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen bewirken, wodurch Moleküle den Verband verlassen können [71; 72]. Cluster mit mehr als 21 Molekülen könnten leicht zerfallen, wenn sie Wassermomere enthalten, die nur über eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Cluster in Verbindung stehen. Damit besteht das Häufigkeitsmaximum bei $n = 21$ aus den Clustern, die in der übersättigten Region gebildet wurden und jenen, die als Zerfallsprodukte aus größeren Clustern hervorgegangen sind [71]. Dieser Schluß ist selbst ohne Kenntnis der Struktur von Wasserclustern mit mehr als 20 Molekülen von sehr weitreichender Konsequenz. Zum einen basiert er auf der Annahme der dodekaedrischen Clathratstruktur des 21mers und andererseits darauf, daß größere Cluster wegen ihrer Struktur zu schnellerem Zerfall neigen.

Da die Abweichungen in der Größenverteilung von $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Ionen sowohl in Experimenten mit Clusterbildung an Ionen als auch solchen mit neutralen Clustern in denselben Größen beobachtet werden, spricht der Vergleich der Experimente von Lin und Searcy et al. für schnelle ionische Formationsprozesse bei der Bildung des besonders stabilen 21mers in beiden Experimenten. Holland und Castlemann [73] weisen dazu explizit darauf hin, daß selbst mit verbleibender Energie aus einer Elektronenstoßionisation wie im Experiment von Lin schwer nachzuvollziehen ist, wie die Formation einer solchen Käfigstruktur allein durch Umordnungsvorgänge innerhalb von Mikrosekunden ablaufen kann.

Hermann et al. beschreiben in [74] die Bildung von $(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n \leq 40$. Das Experiment vereint wiederum Überschalldüsenstrahlexpansion neutraler Cluster mit daran anschließender Elektronenstoßionisation vor dem Eintritt in das Massenspektrometer. Wegen möglicher Clusterfragmentation und Unterschieden im Ionisationswirkungsquerschnitt wird explizit betont, daß es nicht unbedingt möglich ist, die Konzentration der neutralen Cluster aus der Konzentration der geladenen abzuleiten. Die Strukturen, die nach der Ionisation als $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ mit

$n = 21, 26, 28, 30$ vorliegen, weisen mitunter signifikante Maxima in der Häufigkeitsverteilung auf, d.h. die Häufigkeit benachbarter Cluster, die sich um ein Molekül vom jeweils betrachteten unterscheiden, ist geringer. Dabei hängt die Clustergrößenverteilung von einer Reihe von Parametern ab: Expansionscharakteristik der Quelle, Anlagerungs- und Zerfallskinetik sowie Ionisations- und Dissoziationsprozessen im Detektor. Wachstum und Zerfall der Wassercluster sind verbunden mit ihrer Temperatur.

Die Resultate sprechen dafür, daß kleine Cluster im Düsenstrahl wachsen, bis sie vibronisch heiß werden. Ein Eintrag von Energie erfolgt bei jeder Anlagerung von Wassermolekülen an einen vorhandenen Cluster oder auch durch innere Umlagerung, d.h. Isomerisation. Aufgrund von Dreikörperstößen mit dem Trägergas (z.B. He, Ar) erfolgt eine Kühlung. Falls weitere Kollisionen unterbleiben, zerfallen die Cluster wieder unimolekular. Stabil sind die Cluster dann, wenn ihre Lebensdauer größer ist als die Zeit zwischen zwei Stößen [75]. Die Clustergrößen $n = 21, 26, 28, 30$ stellen sich als weitestgehend unabhängig von den Expansionsbedingungen dar. Sie werden als Clathratstrukturen interpretiert. Unter Betonung der Verzerrung der Clathratstrukturen liegt das 21mer als Dodekaeder mit einem inneren neutralen Molekül vor, und das Exzeßproton befindet sich an der Käfigoberfläche. Das 26mer entspricht einem Tetrakaidekaeder, d.h. einem $5^{12}6^2$ Käfig mit zwei innenliegenden Wassermolekülen. Die Möglichkeit, im $5^{12}6^2$ Käfig ein oder zwei Moleküle unterbringen zu können, ist als Argument angeführt worden, daß das Maximum in der Häufigkeitsverteilung an dieser Stelle deutlich schwächer ausgeprägt ist als die anderen. Anschließend ist das 28mer ein $5^{12}6^3$ -Käfig und das 30mer ein $5^{12}6^9$ -Käfig, beide mit jeweils zwei inneren Molekülen [74; 75]. Die Anzahl der oberflächlichen Facetten beträgt 15 für das 28mer und 21 für das 30mer, entspricht damit nicht den Käfigen, die neben dem fünfeckigen Dodekaeder und dem Tetrakaidekaeder in den natürlichen Clathraten [52] auftreten. In einer theoretischen Arbeit von Holland und Castleman [73] werden die Clathratstrukturen der Typen $20+1$, $24+2$, $26+2$ und $28+2$, wobei die erste Zahl die Anzahl der Moleküle des Käfigs und die zweite die Anzahl der inneren Moleküle beschreibt, in ihrer Gestalt als bald sphärisch bald abgeplattet beschrieben. Während das erst- und das letztgenannte Clathrat eine sphärische Struktur haben, ist dasjenige entsprechend $24+2$ leicht und das gemäß $26+2$ deutlich abgeplattet. Ferner ergaben Computersimulationen zum $H^+(H_2O)_{21}$ -Clathrat keine Bevorzugung eines der 20 Moleküle, die den Käfig bilden, durch das Exzeßproton. Das innere Molekül war als ungebunden innerhalb des Käfigs angenommen worden.

Schließlich wird von Schulz et al. im Zusammenhang mit Alkalikationen-Mikrohydrationsclustern das Phänomen Magischer Zahlen wieder aufgegriffen [59]. Als gemeinsames Merkmal Magischer Clustergrößen ist dort das zahlenmäßige Gleichgewicht zwischen DDA- und DAA-Molekülen bei gerader Anzahl von Wassermolekülen beobachtet worden, bei gleichzeitiger Abwesenheit von Molekülen mit weniger als drei Wasserstoffbrückenbindungen. Für Cs^+ als Zentralion stimmt dies mit der experimentellen Beobachtung Magischer Zahlen bei $n = 18, 20, 22, 24$ in [76] überein. Der Fall mit Na^+ als Zentralion genügt zwar bei $n = 14$ dem Gleichgewicht der Molekültypen, jedoch sind keine Magischen Zahlen für dieses Zentralion bekannt, und dies ist die einzige Ausnahme. Betrachtet man exemplarisch die in diesen beiden Arbeiten präsentierten Dodekaederstrukturen für $Cs^+(H_2O)_{20}$, fällt die starke Verzerrung des Käfigs in [59] gegenüber [76] auf. Bei endlicher Temperatur sind sowohl der Käfig als auch das Zentralion in thermischer Bewegung, sodaß die hochsymmetrische Dodekaederstruktur mit dem Ion in dessen Zentrum eine stark idealisierte Modellvorstellung ist.

Zusammenfassend lassen sich bei geladenen Clustern (sei es mit H_3O^+ Beteiligung oder Alkalikationen) viele Cluster als mit Magischen Zahlen in Verbindung stehend konstatieren. Was speziell

das 21mer betrifft, kann aus der Stabilitätsfunktion (vgl. 2.16, S. 97) keine besondere Stabilität dieser Größe abgeleitet werden. Nimmt man aus den Arbeiten über protonierte Wassercluster jene heraus, die auf die Erzeugung neutraler Cluster mit anschließender Ionisierung setzen, bleiben noch Einwände ob der Aussagekraft der Häufigkeitsverteilung der neutralen Cluster im Hinblick auf den Einfluß der Ionisation auf die Clustergröße. Darüberhinaus führen die zugrundeliegenden Experimente zwar zu einer massenspektroskopischen Größenselektion, doch existieren innerhalb einer Clustergröße bei endlicher Temperatur eine ganze Reihe von Struktur- und Orientierungs-isomeren. Im Falle des 21mers sind eine Reihe tiefliegender lokaler TTM2-F-Minima ebenfalls Mitglieder der Strukturfamilie, die vom Sauerstoffgerüst des globalen Minimums ausgeht; die Prognose des dodekaedrischen Clathrates kann aus diesem Grunde zutreffen. Welche Rolle im Experiment die Strukturisomere spielen, die keine Clathratgestalt besitzen, läßt sich an dieser Stelle nicht beantworten. Interessant wäre in diesem Zusammenhang herauszufinden, ob sich durch geeignete Wahl der experimentellen Parameter zwar keine Größenselektion, dann aber wenigstens die Erzeugung der globalen Minimalstrukturen forcieren lassen könnte, sodaß der Einfluß von Strukturisomerie beim Zerfall der Cluster ausgeschaltet wäre.

Der Vergleich zwischen den Strukturen protonierter und neutraler Cluster derselben Größe ist eher schlecht geeignet, strukturelle Aussagen der einen Gruppe auf die andere zu übertragen. Deutlich wird dies im direkten Vergleich der globalen Minimalstrukturen, die von Wales und Hodges zwischen $n = 2$ und 21 sowohl unprotoniert (TIP4P-Potential) als auch protoniert ($\text{KJ}(\text{H}_3\text{O}^+)\text{-Potential}$) vorliegen [11; 77]. Die qualitativen Unterschiede sind erheblich.

Neutrale Cluster

In bezug auf die vorliegende Arbeit sind Untersuchungen neutraler Wassercluster sicherlich eher geeignet, die TTM2-F-Minimalstrukturen mit experimentellen Resultaten zu vergleichen. Allerdings geben die Vergleiche zwischen den Minimalstrukturen einer festen Clustergröße und deren berechnete Infrarotspektren Anlaß zu der Vermutung, daß selbst ein größenselektives experimentelles Verfahren noch nicht hinreicht. Die Identifikation von Strukturen allein anhand ihrer gemessenen Infrarotspektren hat zu berücksichtigen, daß bei endlicher Temperatur sowohl Orientierungsisomere einer Strukturfamilie als auch Strukturisomere vorhanden sind. Das Spektrum dieser Probe ist dann eine Superposition der einzelnen Spektren.

Im Hinblick auf größenselektive Untersuchungen neutraler Wassercluster berichten Buch et al. von FTIR-Untersuchungen an Eispartikeln mit Durchmessern zwischen 1 und 5 nm entsprechend $\sim 20 - 2000$ Molekülen [78]. Dabei entstanden die Cluster in einem Überschalldüsenstrahl. Die Entstehung der Cluster wird durch zwei Faktoren beeinflusst. Zunächst eine hohe Keimbildungsrate aufgrund starker Übersättigung des Wasserdampfes im Trägergas. Dies wird durch eine möglichst hohe Kollisionskühlungsrate erreicht. Eine geringe Wasserdampfdichte begrenzt das Wachstum der Keime. Als Resultat liegen die Cluster in einer log-Normalverteilung vor. Die mittlere Clustergröße wird beeinflusst durch verschiedene Parameter: kleine Cluster entstehen bevorzugt bei niedrigeren Zelltemperaturen (schnellere Keimbildung, geringeres Tendenz zur Ostwald-Reifung), Verminderung des Wasseranteils im gasförmigen Gemische, das durch die Überschalldüse in die Meßzelle strömt, geringen Druck in der Zelle sowie die Verwendung von He als Trägergas. Eine Bestimmung der mittleren Clustergröße erfolgt indirekt aus den gemessenen und dem Vergleich mit berechneten Spektren: Die OH-Streckschwingungsspektren enthalten zwei Frequenzbänder, von denen eines den freien OH-Bindungen und das andere den an einer Wasserstoffbrücke beteiligten OH-Bindungen hervorgerufen wird. Das Verhältnis der integrier-

ten Intensitäten der beiden Frequenzbänder nimmt mit der Clustergröße ab. Hier wird es zur Abschätzung der Clustergröße verwendet. Adsorbiertes N_2 , das in Spuren im Probengas enthalten ist, beeinflusst die Intensität im Frequenzband der freien OH-Bindungen und muß auch berücksichtigt werden. Auch wenn die präsentierten Spektren mittleren Clustergrößen zugeordnet werden konnten, bleibt noch eine endliche Breite der Verteilung, so daß das beschriebene Verfahren zwar eine Eingrenzung auf wenige Spezies sicherstellt, aber keine scharfe Selektion einer einzelnen gestattet.

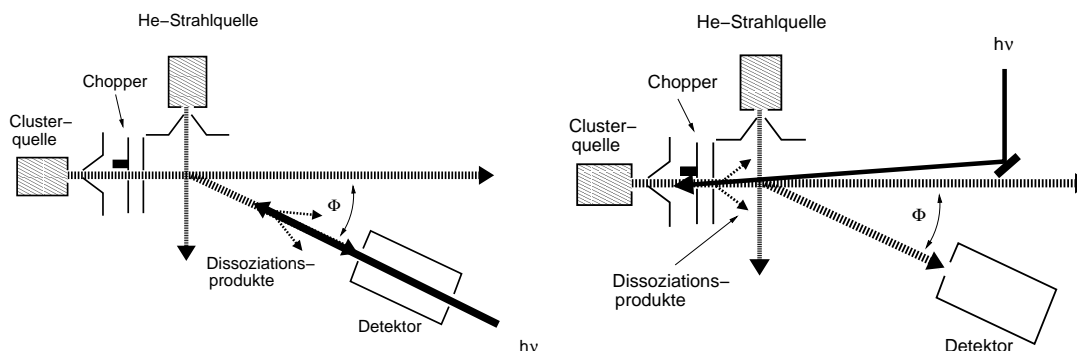


Abbildung 2.18: Experimentvarianten zur Messung größenselektiver Infrarotspektren neutraler Wassercluster mittels Verarmungsspektroskopie nach Buck und Huiskens [79].

Eine tatsächlich größenselektive Untersuchungsmethode beschreiben Buck et al. in [79]. Das Prinzip basiert auf gekreuzten Molekularstrahlen und Verarmungsspektroskopie. Ein Strahl enthält dabei die Wassercluster, der andere trifft senkrecht darauf und besteht z.B. aus He-Atomen. Elastische Stöße der He-Atome mit den Wasserclustern bewirken die laterale Ablenkung der letzteren. Da die Geschwindigkeiten der Wassercluster vor dem Stoß in etwa identisch sind, ist die laterale Geschwindigkeit und damit die Ablenkung um so kleiner, je größer die Clustermasse ist.

Die schematische Darstellung des Experimentes in Abb. 2.18 zeigt zwei mögliche Varianten, die sich in der Anordnung des Lasers (gekennzeichnet als $h\nu$) unterscheiden und darin, ob die Cluster- und die Heliumquelle bei ortsfestem Detektor um das Streuzentrum gedreht werden können (Abb. 2.18 links) oder der Detektor um das Streuzentrum drehbar gelagert ist, während die beiden Strahlquellen feststehen (Abb. 2.18 rechts). Neutrale Wassercluster sind mit diesen Anordnungen im Größenbereich von $n = 2 - 10$ größenselektiv untersucht worden, indem Infrarotspektren im Frequenzbereich der OH-Streckschwingungen aufgenommen worden sind. In beiden Anordnungen interagieren die Cluster mit dem Laserstrahl, was zu deren Dissoziation führt. Im Aufbau links interagieren größenselektierte gestreute Cluster mit der Laserstrahlung. Die Wahl des passenden Ablenkungswinkels für eine Größe n bewirkt Interaktion mit den Clustern der Größen $k \leq n$. Sofern das Massenspektrometer auf eine Masse größer als $n - 1$ gestimmt ist, wird die Verarmung der Spezies der Größe n gemessen. Durch Messen des Verarmungsspektrums für jede Laserfrequenz kann ein größenselektiertes Clusterspektrum erhalten werden. In dieser Anordnung können die Cluster intern angeregt (heiß) sein. Etwas anders verhält es sich mit der Anordnung rechts. Dort interagiert der Laserstrahl ausschließlich mit intern nicht angeregten (kalten) Clustern, aber mit allen Größenspezies. Die Vertreter einer Größe n dissoziieren dabei, und diese Verarmung findet sich auch im gestreuten Clusterstrahl wieder. Ist das Massen-

spektrometer unter dem entsprechendem Winkel zum nicht abgelenkten Strahl angeordnet, und auf die passende Masse justiert, kann ein größenselektives Spektrum kalter Cluster gewonnen werden.

Mit dieser Methode konnten größenselektive Spektren für Wassercluster mit $n = 2 - 10$ gemessen werden. Zusätzlich wird in [79] auch ein Spektrum für den Größenbereich $n = 10 - 20$ präsentiert. Im Allgemeinen kann die Identifikation der Cluster nur durch größenselektive Methoden erfolgen. Diese Aufgabe ist allerdings nicht einfach, denn die Clustererzeugung in einer Überschalldüsenstrahlexpansion produziert üblicherweise eine Verteilung von Clustern verschiedener Größen. Mit Hilfe einer größenabhängigen Detektionsmethode ist das Problem prinzipiell lösbar, doch die am häufigsten verwendete Methode der Ionisation und anschließenden Selektion in einem Massenspektrometer wird durch Fragmentation während des Ionisierungsprozesses erschwert. In jedem Fall charakterisiert ein einfaches Massenspektrum nicht die Größenverteilung der neutralen Cluster [79].

Unter der Menge an Verfahren scheint sich hier der Königsweg zur Messung von Infrarotspektren aufzutun, die mindestens größenselektiv sind. Die Einschränkung auf die Identifikation des globalen Minimums einer Größenspezies ist dabei wahrscheinlich eher mit der Variante, die die kalten Cluster mißt, erreichbar.

2.1.7 Bildungsgesetz

Vierer- und Fünferringe werden auch bei größeren Clustern gegenüber Dreier- oder Sechserringen bevorzugt. Das prismatische Hexamer besteht aus drei Viererringen und zwei Dreerringen, während die Käfigstruktur als von vier jeweils längs einer Diagonalen geknickten Viererringe gebildet aufgefaßt werden kann. Zwar ist schon das globale Minimum des Tetramers nicht eben, somit de facto dreidimensional, aber erst ab $n = 6$ sind alle größeren globalen Minima im Sinne einer Polyederstruktur dreidimensional.

Mit den vorliegenden Strukturen kann im Bereich von $n = 6 - 13$ die Minimalstruktur der ungeradzahigen Clustergrößen $n = 2m + 1$, $m = 3, 4, 5, 6$ stets aus der vorangehenden geradzahigen Größe $n = 2m$ konstruiert werden, indem in die geradzahige Struktur ein kantenüberbrückendes Wassermolekül eingefügt wird. Sind auch kleinere Umordnungen zugelassen, läßt sich diese Bildungsregel ausdehnen auf den Übergang von jeder ungeradzahigen Struktur mit $n = 2m + 1$ zur nächstgrößeren geradzahigen Struktur mit $n = 2m + 2$ bis $n = 16$. Entsprechend gelangt man von einer geradzahigen Struktur mit $n = 2m$ zur nächsten mit $n = 2m + 2$ durch Einsetzen eines Wasserdimers, was den Übergang von $n = 12$ nach $n = 14$ einschließt. Diese Abfolge umfaßt auch noch den Schritt von $n = 16$ nach $n = 18$, wird aber bei $n = 15$ unterbrochen, da sich die flächenverknüpften Pentaprismen nicht aus der Minimalstruktur für $n = 14$ durch Einfügen eines kantenüberbrückenden Wassermoleküls erzeugen lassen. Die in (Abb. 2.19) gezeigte Struktur als lediglich lokales Minimum des 15mers liegt mit $-640,793$ kJ/mol etwa $3,461$ kJ/mol (0,5 %) oberhalb der Energie des globalen Minimums.

Eine genauere Betrachtung offenbart, daß diese Regel nicht den Übergang vom einfachen Pentaprisma für $n = 10$ zu den zwei flächenverknüpften Kuben für $n = 12$ beschreibt und somit auch nicht den Übergang von $n = 14$ nach $n = 16$. Um diesen Mißstand auszugleichen, kann die Bildungsregel etwas modifiziert werden. Stapelartige Strukturen wie das Dodekamer lassen sich einerseits als Kubenstapel, andererseits auch als Stapel homodromer Viererringe interpretieren. Betrachtete man den mittleren oder äquatorialen Viererring und bricht in diesem zwei gegenüberliegende Wasserstoffbrücken auf, gelangt man zu einem Stapel aus Sechserringen. Die-

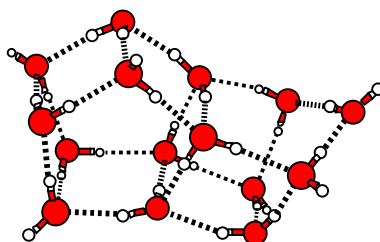


Abbildung 2.19: Lokale TTM2-F Minimalstruktur für $(\text{H}_2\text{O})_{15}$ mit kantenüberbrückendem Molekül, $-640,793$ kJ/mol.

ser jedoch geht aus dem Dekamer durch Einfügen eines Dimers hervor. Wie kunstvoll diese Regel auch angepaßt werden mag, reicht sie nicht hin, um jenseits von $n = 16$ die Strukturübergänge zu beschreiben, selbst drei Größen $n = 20, 22$ und $n = 24$ lassen sich nicht integrieren, was aber die Gültigkeit im beschriebenen Bereich nicht schmälert.

Das Bildungsgesetz weniger strikt zu fassen, als es zuvor versucht wurde, läßt auch die bei größeren n auftretenden Clusterstrukturen beschreibbar werden. Als wiederkehrende Bausteine lassen sich unzweideutig Kuben als auch Pentaprismen ausmachen. Dies steht im Einklang mit der Bevorzugung von Vierer- und Fünferingen. Auch ganze Baugruppen aus Kuben und Pentaprismen sind als Substrukturen größerer Cluster auszumachen. So zerfällt das 22mer prinzipiell in zwei 14mere, und das 24mer besteht aus dem 20mer und einem flächenverknüpften Kubus. Eine allgemeinere Sichtweise erreicht man durch Rückzug auf die Beobachtung, daß für kleine Cluster 4er und 5er Ringe die bevorzugte Substruktur darstellen, sobald die Gesamtzahl der Moleküle ihren Aufbau gestattet. Ungeradzahlige Cluster mit $n < 17$ lassen sich nicht aus kanten- oder flächenverknüpften Kuben und/oder Pentaprismen aufbauen; mithin ist deren verzerrte Struktur ein zwingendes Erfordernis, und die oben beschriebene Kantenüberbrückungsregel ist in diesen Fällen gültig. Bis zur Minimalstruktur mit $n = 24$ genügen die geradzahligen Minimalstrukturen offenbar einem Minimalprinzip: Beginnend mit $n = 8$ wird jede dieser Strukturen realisiert durch die jeweils geringstmögliche Anzahl von Kuben und/oder Pentaprismen.

Das 17mer weicht von der Regel ab

Die kleinste Struktur, die sich nicht durch die oben beschriebene Regel oder auch mit Hilfe einer modifizierten Version beschreiben läßt, ist das clathratartige globale Minimum des 17mers mit einem internen Molekül (Abb. 2.6) in Abwesenheit von sowohl Kuben als auch Pentaprismen. Auch hier findet sich ein lokales Minimum in Gestalt eines 16mers mit einem zusätzlichen kantenüberbrückenden Molekül (Abb. 2.20) und einer Energie von $-743,005$ kJ/mol, was einer Differenz von $3,738$ kJ/mol (0,5 %) zum globalen Minimum entspricht.

An dieser Stelle wird die Überlegenheit des TTM2-F-Potentials gegenüber dem TIP4P-Potential deutlich. In [24] konnte unter Verwendung des TIP4P-Potentials eine qualitativ andere Struktur mit zwei deutlich voneinander abgrenzbaren Kuben ohne internes Molekül als globales Minimum und einer Energie von $-723,808$ kJ/mol bestätigt werden [11]. Der Vergleich mit dem globalen TTM2-F-Minimum ergibt ein umgekehrtes Verhältnis; die Käfigstruktur ist mit dem TIP4P-Potential ein lokales Minimum von $-721,743$ kJ/mol, wogegen dem globalen Minimum unter Verwendung des TTM2-F-Potentials von $-746,734$ kJ/mol eine Energie von $-742,062$ kJ/mol

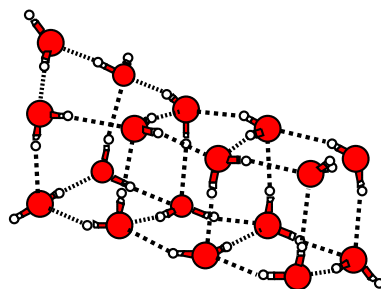


Abbildung 2.20: Lokale TTM2-F Minimalstruktur für $(\text{H}_2\text{O})_{17}$ mit kantenüberbrückendem Molekül, $-743,005 \text{ kJ/mol}$.

der Struktur mit den zwei Kuben gegenübersteht. MP2-Rechnungen [80] konnten zeigen, daß an dieser Stelle das deutlich aufwendigere und rechenzeitintensivere TTM2-F-Potential das korrekte Ergebnis liefert. Zwar kann damit die qualitative Unzulänglichkeit des TIP4P-Potentials gezeigt werden, doch sind beide Strukturen Minima im Sinne ihrer Potentialfunktion, und der energetische Abstand beträgt in beiden Fällen nur einige kJ/mol. Dieser geringe Abstand kann als Indiz dafür angesehen werden, daß ein internes Molekül keine Notwendigkeit für $n = 17$ darstellt, sondern vielmehr das Ergebnis des Gleichgewichtes zwischen gegensätzlichen Eigenschaften ist, wie der Bevorzugung von Kuben und Pentaprismen einerseits und der Stabilität eines internen vierfach koordinierten Moleküls, dessen Bindungen sicherlich weniger stark verzerrt sind als wenn es Teil der Oberfläche wäre. Andererseits ist zu konstatieren, daß unter den globalen Minima dasjenige mit $n = 13$ das größte ist, in dem ein kantenüberbrückendes Molekül enthalten ist. Unter den lokalen Minima konnte noch eines mit $n = 16$ identifiziert werden, das die Gestalt eines clathratartigen Käfigs besitzt. Bei $n = 17$ treffen mithin mehrere Bedingungen aufeinander: erstens sind genügend Moleküle vorhanden, um einen clathratartigen Käfig zu formen. Zweitens ist ein kantenüberbrückendes Molekül energetisch ungünstig, denn es bildet nur zwei Wasserstoffbrücken aus. Drittens ist eine aus 17 Molekülen bestehende Anordnung ausschließlich aus Kuben und/oder Pentaprismen nicht möglich.

Zwar ist die Ausbildung einer Käfigstruktur nicht die zwingende Konsequenz, sondern ein möglicher Ausweg, um die beiden ungünstigen Eigenschaften gleichzeitig zu vermeiden, aber im Vergleich der Energien ist dies die günstigste Anordnung, die überdies keinen Kompromiß zwischen verschiedenen Eigenschaften mehr herstellt, sondern gleich einen völlig neuartigen Weg geht. Wie weiter unten gezeigt wird, ist der energetische Abstand zwischen zwei Strukturen derselben Größe n kein entscheidendes Kriterium, das einen Schluß auf qualitative Unterschiede in der Struktur erlaubt. Folglich ist es auch unmöglich, vorauszusagen, daß die Käfigstruktur mit $n = 17$ das globale Minimum darstellt.

Käfige als wiederkehrende Bausteine

Das Auftreten clathratartiger Käfige auch bei weiteren Clustergrößen muß abermals zu einer Erweiterung des Bildungsgesetzes führen. Unter den clathratartigen Käfigen sind die mit $n = 17, 19$ und $n = 21$ die einzigen, die reine Käfige ohne Ausstülpungen oder Anbauten sind. Während das 21mer mit seiner Dodekaederstruktur isoliert ist, zeigen sich das 17- und das 19mer als verwandt (Abb. 2.21): Bis auf das Netzwerk der Wasserstoffbrücken zwischen dem zentralen Wassermo-

lekül (blau) und Molekülen, die den Sechsering mit den beiden benachbarten Viererringen bilden (gelb), unterscheiden sich die Strukturen nur in den rot eingefärbten Molekülen. Alle anderen

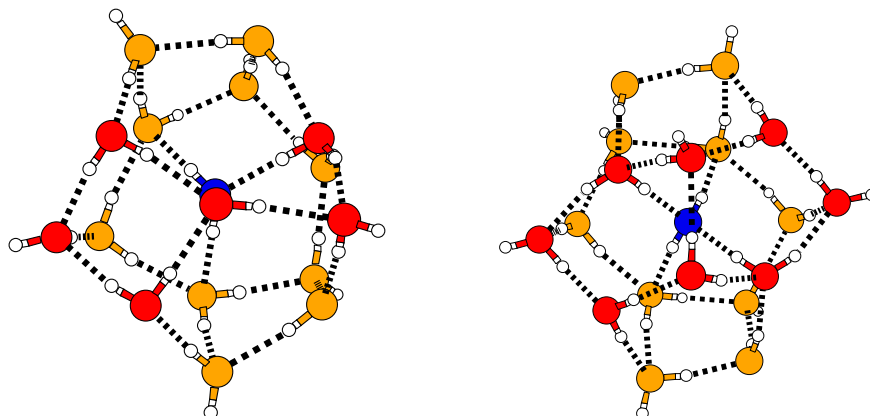


Abbildung 2.21: $n = 17$ und $n = 19$ als verwandte Clathratstrukturen, zentrales Molekül in blau.

globalen Minima, die nicht vom bis hierher beschriebenen Bildungsgesetz erfaßt werden, sind clathratartige Käfige mit kubischen und/oder pentaprismatischen Ausstülpungen und Anbauten. Dabei treten keine Käfiganteile als Substrukturen mit 17 Molekülen auf. Es handelt sich sonach um eine Erweiterung des Bildungsgesetzes durch weitere Bausteine zusätzlich zu den Kuben und Pentaprismen. Anders verhält es sich mit dem 19mer; als Bestandteil des 23- und 28mers

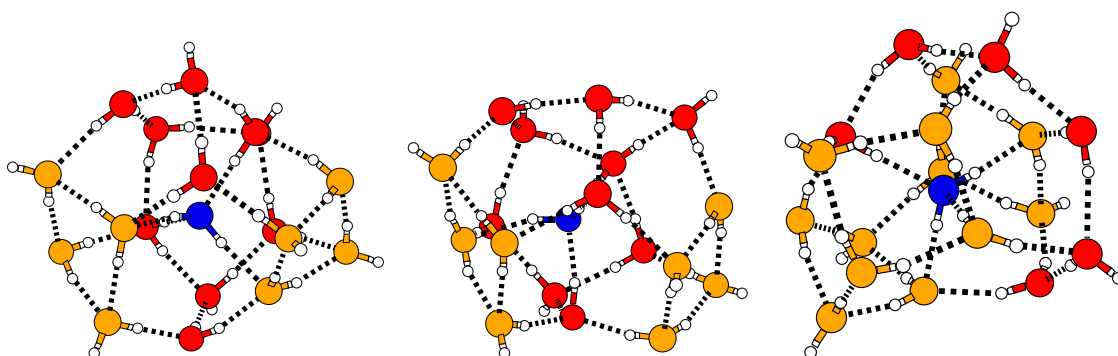


Abbildung 2.22: Strukturen mit clathratartigem Käfig/Käfiganteil. Von links nach rechts: 19er-Käfig, 23er-Käfiganteil, 28er-Käfiganteil (gelb: Sauerstoffatome in Viererringen).

ist zweifelsfrei eine Käfigstruktur zu identifizieren, die zusammen mit ihrem zentralen Wassermolekül aus 19 Molekülen besteht (Abb. 2.22). Gleichfalls sind vom 25-, 27- und 29mer Käfige abtrennbar, die zusammen mit ihrem internen Molekül aus 21 Molekülen bestehen (Abb. 2.23 rechts). Wegen der beiden Sechseringe als Teil ihrer Oberfläche stimmen sie nicht mit dem globalen Minimum mit $n = 21$ überein oder lassen eine nähere Verwandtschaft begründen, sind untereinander jedoch ähnlich. Werden nach dem Entfernen der Ausstülpungen und Anbauten die oberflächlichen Ringstrukturen gezählt, ergibt sich eine Verteilung auf Vierer- Fünfer- und

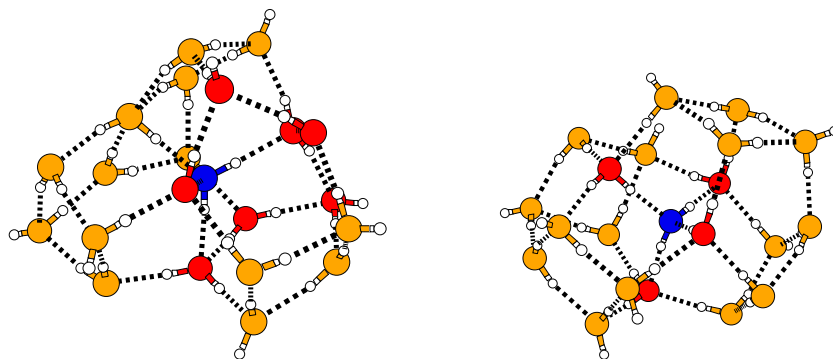


Abbildung 2.23: Strukturen mit clathratartigem Käfiganteil. Von links nach rechts 26er-Käfiganteil, 27er-Käfiganteil (gelb: Sauerstoffatome in Viererringen).

Clustergröße n	Viererringe	Fünferringe	Sechseringe
19	2	8	1
23	2	8	1
28	2	6	2
25	4	4	4
26	5	3	4
27	4	4	4
29	4	4	4

Tabelle 2.3: Clustergröße und zugehörige Anzahl verschiedener oberflächlicher Ringstrukturen der Käfiganteil.

Sechseringe gemäß Tab. 2.3. Die Ausstülpungen der globalen Minima mit $n = 25, 27, 29$ lassen sich sehr gut vom Käfig abgrenzen, während bei $n = 26$ der pentaprisatischen Ausstülpung gegenüber nur ein einzelnes Molekül integriert ist. Letztendlich ist nicht mehr erkennbar, welches Molekül das hinzugekommene ist (Abb. 2.23 links). Somit soll die Käfigstruktur des globalen Minimums mit $n = 26$ nicht mit den anderen, die einen 21er-Käfig enthalten, verglichen werden. Bei den dann verbleibenden Käfiganteil zeigt sich unter denen mit 19 Molekülen, daß die Verteilung der Ringgrößen durchaus von der Größe der ursprünglichen Clusterstruktur abhängen kann (Abweichung bei $n = 28$). Außerdem kann man schon mit bloßem Auge Unterschiede zwischen den Käfiganteil von $n = 19, 23$ bzw. $25, 27, 29$ erkennen. Zwar sind in jeder Gruppe die aus den Vierer- Fünfer- und Sechseringen gebildeten Muster dieselben, doch bewirken abweichende Wasserstoffbrückennetzwerke verschiedene Verzerrungen jenes Musters (Abb. 2.22, 2.23). Das schränkt bei einem Vergleich der Gesamtenergie der Käfiganteil zwischen denen mit einer Größe der Gesamtstruktur von 19,23 und 28 Molekülen sowie 25,27 und 29 Molekülen nicht ein. Dabei zeigt sich (Tab. 2.4 links), daß das 19er Käfiganteil energetisch umso schlechter dasteht, je mehr Moleküle die ursprüngliche Struktur enthält. Eine Abweichung davon gibt es beim 21er Käfig (Tab. 2.4 rechts), denn der Käfiganteil des 29mers ist energetisch günstiger als derjenige, welcher Teil des 27mers ist. Der Käfig des 27mers wird durch seine Ausstülpungen stärker deformiert als der des 29mers, was an der kubischen Ausstülpung des erstgenannten liegt.

n	kJ/mol	n	kJ/mol
19	-849,900	25	-936,859
23	-835,428	27	-887,902
28	-830,323	29	-898,643

Tabelle 2.4: Clustergröße und zugehörige Energie der Käfiganteile: Links 19er Käfige, rechts 21er-Käfige.

Eine quantitative Aussage über den Grad der Verzerrung läßt sich mit den RMSD-Werten erreichen. RMSD bedeutet root mean square deviation, also Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung. Auf diesen Wert wird z.B. beim Vergleich zwischen Proteinen zurückgegriffen. Dem Vergleich zweier Strukturen liegt zugrunde, wie gut sich die Referenzstruktur einer Teststruktur superponieren läßt. Im Anschluß an die Superposition werden die Differenzen der kartesischen Koordinaten der Atome in der Reihenfolge ihres Auftretens berechnet, quadriert und aus diesen Werten dann das arithmetische Mittel, der RMSD-Wert, berechnet. Je kleiner dieser Wert ist, desto besser ist die Übereinstimmung. Dabei ist allerdings eine fundamentale Schwierigkeit zu beachten. Programme, wie das hier verwendete TINKER [81], führen eine Superposition zweier Strukturen durch, indem die Datensätze in der gegebenen Reihenfolge der atomaren Koordinaten verglichen werden. Die hier zu vergleichenden Datensätze unterliegen aber keiner Einschränkung bezüglich der Reihenfolge der molekularen Koordinaten. Mithin wären 19! bzw. 21! Vergleiche anzustellen, was selbst bei einer Dauer von $\sim 1\mu\text{s}$ pro Vergleich undurchführbar ist. Außerdem wird durch die Mittelung eine kollektive Ähnlichkeit zwischen zwei Strukturen beschrieben. Hier ist jedoch der Vergleich lokaler Ähnlichkeit gefragt. Aus dem Dilemma gibt es folgenden Ausweg: Zunächst fällt die Mittelung über alle quadratischen Abweichungen fort. Daraus ergibt sich der Vergleich auf ausschließlich lokale Abweichungen, indem eine Ähnlichkeit begründet wird, solange ein Atom der Vergleichsstruktur eine gewisse quadratische Abweichung, einen Schwellenwert, nicht überschreitet. Dann bleibt noch das Problem der großen Anzahl von Permutationen der Moleküle in den Griff zu bekommen, so daß die bestmögliche Superposition der Referenz- und der Teststruktur bewertet werden können. Hier ist die folgende Vorgehensweise die beste, um bei einer Clustergröße n nicht alle $n!$ Permutationen testen und vergleichen zu müssen. Wird der Vergleich auf Strukturen eingeschränkt, deren Wasserstoffbrückennetzwerk identisch ist, reicht eine einfache Inspektion, um die Reihenfolge der atomaren Koordinaten zweier Strukturen zuvor manuell aneinander anzupassen. Hier diene das Verknüpfungsmuster der oberflächlichen Ringe des jeweiligen Käfiganteils als Vergleichskriterium, und das zentrale Wassermolekül wurde bei der Berechnung des RMSD-Wertes zusätzlich mitberücksichtigt.

Ferner fand der Vergleich ausschließlich der Sauerstoffgerüste statt. Als auf diese Weise vergleichbar sind das 19mer und der Käfig des 23mers einzustufen, wogegen der Käfig des 28mers ein abweichendes Verknüpfungsmuster aufweist und der RMSD-Wert kein sinnvolles Vergleichskriterium darstellen kann, denn die manuelle Anpassung der Reihenfolge der atomaren Koordinaten unterliegt hier der Willkür. In diesem Sinne günstiger ist die Situation beim 25-, 27- und 29mer, deren Ringverknüpfungsmuster identisch ist.

Der Vergleich des 19mers mit dem Käfiganteil des 23mers ergibt einen RMSD-Wert von $0,70\text{ \AA}$, was etwa 26 % des mittleren OO-Abstandes von $2,7\text{ \AA}$ entspricht. Für die Klasse von 21er-Käfigen ergeben sich RMSD-Werte von $0,47\text{ \AA}$ für das Paar 25/27, $0,37\text{ \AA}$ für 25/29 sowie $0,24\text{ \AA}$ für den Vergleich zwischen den Käfiganteilen des 27- und des 29mers. Selbst der kleinste

RMSD-Wert für die zuletzt genannte Paarung bedeutet noch eine mittlere Abweichung von 9 % von der mittleren OO-Bindungslänge von 2,7 Å. Es ist somit festzustellen, daß 19er- und 21er-Käfige mit internem Molekül ein öfter wiederkehrendes Merkmal der globalen Minimalstrukturen darstellen, doch dies nur um den Preis einer hinreichenden Variabilität, die ein Äquilibrieren der durch Ausstülpungen verursachten Verzerrungen gestattet. *Den* Käfig einer bestimmten Größe gibt es nicht.

Käfig oder nicht – Fünffachkoordination als entscheidender Faktor

Zur Beantwortung der Frage, weshalb sich jenseits von $n = 17$ die globalen Minimalstrukturen bald als Kombination aus Kuben und/oder Pentaprismen, bald als clathrartartige Käfige ohne oder mit Ausstülpungen darstellen, gibt der gerade-ungerade Wechsel zwischen $n = 17$ und $n = 25$ einen Hinweis, der jedoch auf die falsche Spur führt. Er verleitet dazu zu glauben, daß die bloße Eigenschaft aus einer geraden oder ungeraden Anzahl von Wassermolekülen zu bestehen allein den Ausschlag über das Auftreten oder Ausbleiben einer Käfigstruktur darstellt. Sollte dies zutreffen, müßten auch das globale Minimum des 26- und des 28mers, da aus einer geraden Anzahl von Molekülen bestehend, aus Kuben und/oder Pentaprismen aufgebaut sein. Umgekehrt lassen sich ungeradzahlige Strukturen mit $n \geq 19$ auch aus Kuben und/oder Pentaprismen zusammensetzen, selbst dann, wenn die Anzahl der Wassermoleküle prim ist.

Als Schlüssel zum Verständnis ist die Vermeidung fünffach koordinierter Wassermoleküle anzusehen: Ein Wassermolekül kann maximal zwei Wasserstoffbrücken als Donator und zwei weitere als Akzeptor vermöge der beiden einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffatoms ausbilden. Damit ist die Möglichkeit der Anordnung einer Anzahl von Wassermolekülen eingeschränkt auf alle diejenigen, in denen jedes Molekül an höchstens vier Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt ist. Alle anderen stehen im Widerspruch zu den Ice-Rules [82].

Die globalen Minima von $n = 10, 12, 15$ und $n = 16$ demonstrieren, wie durch Flächenverknüpfung stapelartige Strukturen aus Kuben und Pentaprismen geformt werden. Größere solcher Stapel aus Kuben oder Pentaprismen sind jedoch keine globalen Minimalstrukturen. Daher sind Kubenstapel, Stapel aus pentagonalen und hexagonalen Prismen für das Kapitel über Infrarotspektren 3.2 konstruiert und optimiert worden. Der Vergleich der Energie dieser Strukturen mit der der tatsächlichen globalen Minima klassifiziert diese Stapel ohne Ausnahme als lokale Minima (Abb. 2.24). Innerhalb dieser quasi eindimensionalen Strukturen befindet sich jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung entlang jeder Kante, und jedes Molekül ist höchstens vierfach koordiniert. Mit dem 20-, 22- und 24mer sind quasi zweidimensionale Strukturen durch flächenverknüpfte Kuben und/oder Pentaprismen realisiert.

Bei quasi dreidimensionalen Anordnungen aus Kuben und/oder Pentaprismen wird es mit zunehmender Größe schwieriger, fünffach koordinierte Wassermoleküle zu vermeiden und den Ice-Rules zu genügen.

Dazu sollen die drei größten globalen Minimalstrukturen betrachtet werden, die aus Kuben und/oder Pentaprismen aufgebaut und durchweg geradzahlig sind. Im 20mer, das nur aus Pentaprismen besteht, können die Sauerstoffatome als Knoten des Wasserstoffbrückennetzwerkes dieser Regel zwanglos gehorchen.

Da nur drei Pentaprismen beteiligt sind, befinden sich in der Boden- und Deckfläche jeweils drei Wasserstoffbrücken zum zentralen Molekül der jeweiligen Fläche. In einem regulären Fünfeck beträgt der Scheitelwinkel zwischen benachbarten Kanten 108° . Sind drei reguläre Fünfecke so angeordnet, daß sie einen gemeinsamen Eckpunkt, einen Knoten, bleibt eine Lücke von 26° .

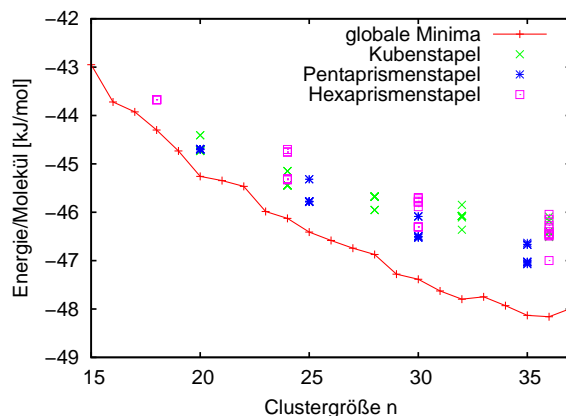


Abbildung 2.24: Energie pro Molekül als Funktion der Clustergröße für globale TTM2-F-Minima und Stapel aus Kuben, Pentaprismen und Hexaprismen.

Das 20mer belegt, daß dieser Fehlbetrag in Form von Verzerrungen auf die Fünferinge verteilt werden kann. Als Folge davon kann keine weitere Kante in derselben Ebene mehr zu diesem Knoten reichen. Senkrecht zu dieser Ebene ist das jedoch möglich, weshalb die beiden zentralen Moleküle eine sie untereinander verbindende Wasserstoffbrücke ausbilden können.

Enthält eine Struktur sowohl Kuben als auch Pentaprismen, wie im 24mer, ist die Situation dieselbe, denn es handelt sich um eine Erweiterung des 20mer an einer unkritischen Verknüpfungsfläche.

Anders ist die Situation im 22mer, wo die vier Polyeder derart angeordnet sind, daß sie zwei gemeinsame Knoten aufweisen. In der Deck- und Bodenfläche treffen jeweils vier Kanten in den Knoten zusammen, die durch die beiden zentralen Moleküle dieser Flächen gegeben sind. Umgekehrt zu den drei Fünfecken beim 20mer ist hier keine Lücke zu schließen, sondern ein Überschuß von 36° auf die vier Polygone zu verteilen. Da dies mit den entsprechenden Verzerrungen möglich ist, bleibt in der Ebene der Kanten keine Lücke für eine weitere Kante zu dem zentralen Knoten. Nur senkrecht zu dieser Ebene wäre eine weitere Kante möglich. Eine weitere Wasserstoffbrücke, die die beiden Zentren miteinander verbindet, wäre die fünfte Kante, die in jedem dieser Knoten endet. In Anordnungen aus Kuben und/oder Pentaprismen wird diese Fünffachkoordination aber vermieden.

Ohne die zentrale Wasserstoffbrücke ist der OO-Abstand zwischen beiden Molekülen mit $3,965 \text{ \AA}$ deutlich größer als der zwischen den anderen in Deck- und Bodenfläche einander gegenüberliegenden Sauerstoffatome, der zwischen $2,712 \text{ \AA}$ und $2,885 \text{ \AA}$ liegt. Unter diesem Aspekt ließe sich das 22mer auch als leerer Käfig interpretieren, doch ist der Platz in seinem Inneren nicht ausreichend, um ein weiteres Molekül aufzunehmen, und deshalb ist diese Klassifikation nicht sinnvoll.

Für die geradzahigen Clustergrößen $n = 26$ und $n = 28$ wäre ebenfalls ein Aufbau aus Kuben und/oder Pentaprismen möglich. Denkbar wäre ein Ausbau des 22mers um einen Kubus oder ein Pentaprisma oder der Umbau des 24mers durch Ersetzen des Kubus durch ein Pentaprisma sowie das Anfügen eines weiteren Kubus z.B. an einen der beiden freien Viererringe des Grundgerüsts aus den drei Pentaprismen. Dies würde das 20mer in weiteren Strukturen als Baustein auftreten lassen. Die Energien der in Abb. 2.25 gezeigten möglichen Strukturen liegen allerdings

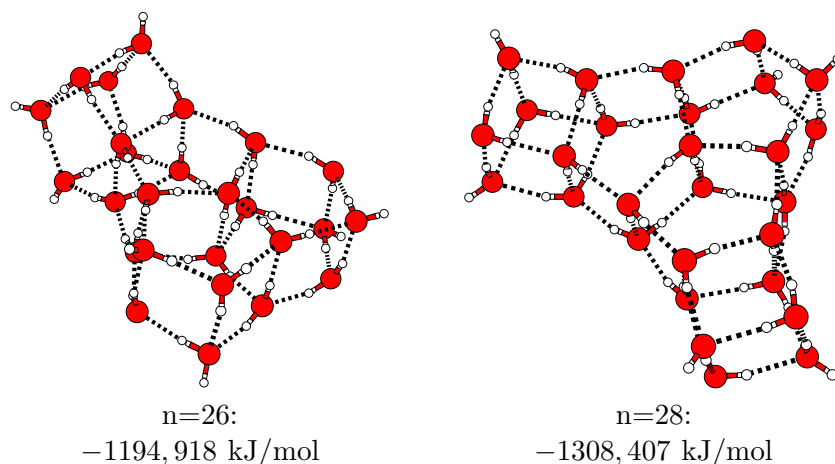


Abbildung 2.25: Lokale TTM2-F Minimalstrukturen für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 26, 28$ basierend auf dem 20mer.

deutlich oberhalb derer der globalen Minima derselben Größe n . Eine besondere Konzentration auf Optimierungsläufe dieser beiden Clustergrößen hat unter den mehr als 86500 protokollierten Strukturen für $n = 26$ sowie mehr als 37000 Strukturen für $n = 28$ keine ausschließlich aus entsprechenden Bausteinen ergeben, die besser wäre als die vorliegenden globalen Minima mit Käfigstruktur und jeweils einem fünffach koordinierten Wassermolekül als Bestandteil derselben.

Die globalen Minima zusammen mit sehr tief liegenden lokalen Minima der Größen $n = 26$ und $n = 28$ sind in den Abbildungen 2.26 und 2.27 zu sehen. Das 26- und 28mer belegen, daß Fünffachkoordination doch in Betracht zu ziehen ist, wenn ein tiefes lokales bzw. sogar das globale Minimum vorliegt. Die fünf Wasserstoffbrücken sind basierend auf der Entfernung zwischen den Molekülen eingezeichnet, und spiegeln daher nicht die wirkliche Bindungssituation wider. Größenunabhängig sind die gezeigten Minima alle clathratartige Käfige. Die zugehörigen Energiespektren zeigen jeweils einen Ausschnitt mit dem globalen Minimum und sehr tief liegenden lokalen Minima, wobei alle vorliegenden Datensätze der jeweiligen Clustergröße n berücksichtigt worden sind. Ob sich zwischen den dargestellten Minimalstrukturen noch andere mit abweichendem Sauerstoffgerüst befinden kann nicht eindeutig beantwortet werden (vgl. 4.1.6, S.190).

Wenn die globalen Minima tatsächlich lediglich aus Kuben und/oder Pentaprismen aufgebaut sind, sind sie auf der Potentialenergiehyperfläche besonders schwer zugänglich, oder aber die globalen Minima für $n = 26$ und $n = 28$ sind schlechterdings nicht aus diesen Bausteinen aufgebaut und haben stattdessen die Gestalt clathratartiger Käfige mit Ausstülpungen. Begründbar wäre das Auftreten von clathratartigen Käfigen als Substruktur in den globalen Minima $n = 26$ und $n = 28$ mit dem daraus folgenden Ausgleich der Erhöhung der Energie durch die fünffach koordinierten Wassermoleküle.

Zu diskutieren bleibt das Verhalten der ungeradzahlig Strukturen. Was weiter oben über den Fall $n = 17$ im Hinblick auf kantenüberbrückende Moleküle gesagt worden ist, kann an dieser Stelle ausgedehnt werden: statt eines Aufbaus aus Kuben und/oder Pentaprismen (z.B. stapelartig) zusammen mit einem kantenüberbrückenden DA-Molekül oberhalb von $n = 13$ bieten reine Käfige oder solche mit pentaprisatischen Ausstülpungen bei $n = 23$ und $n = 29$ den

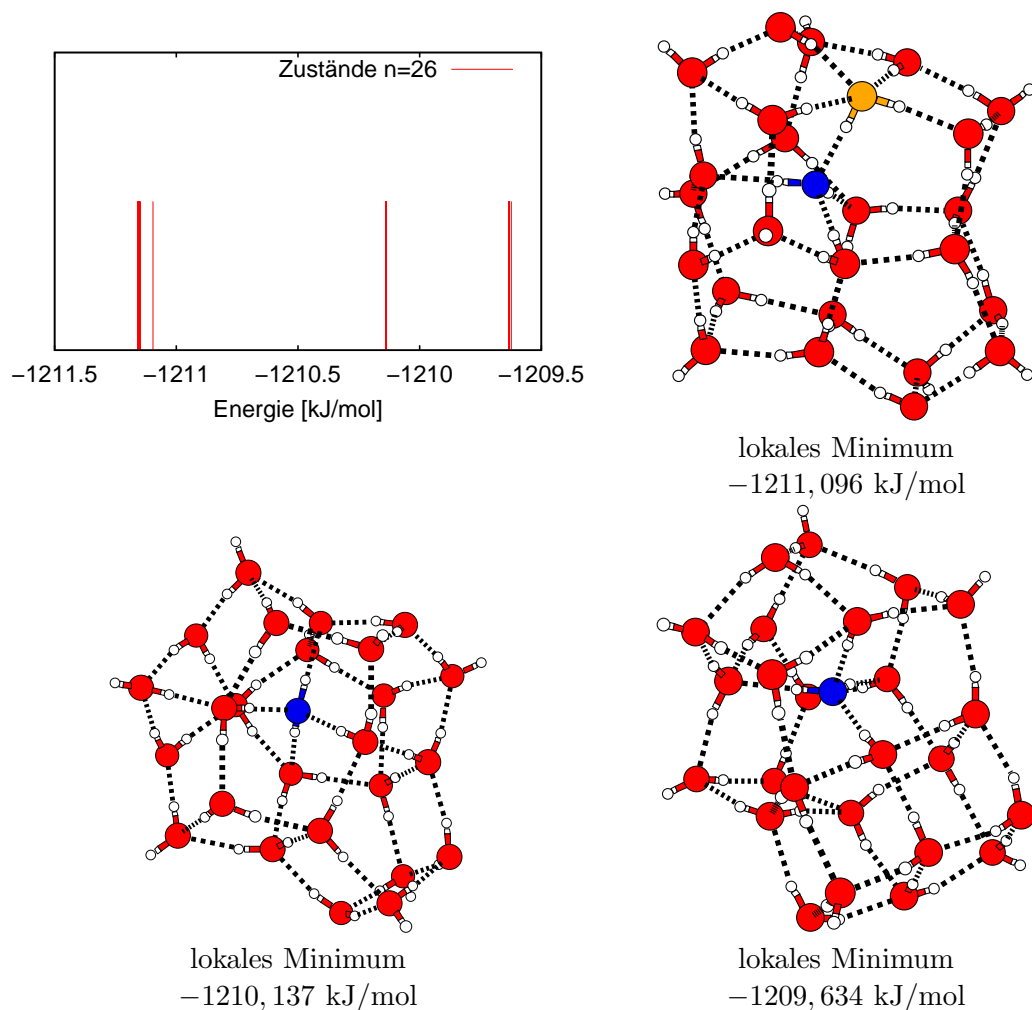
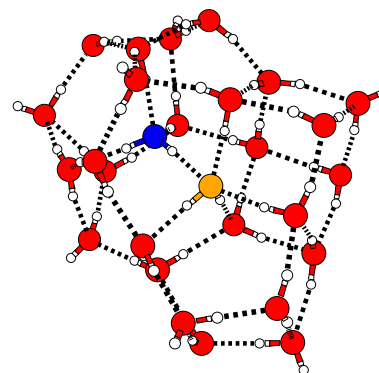
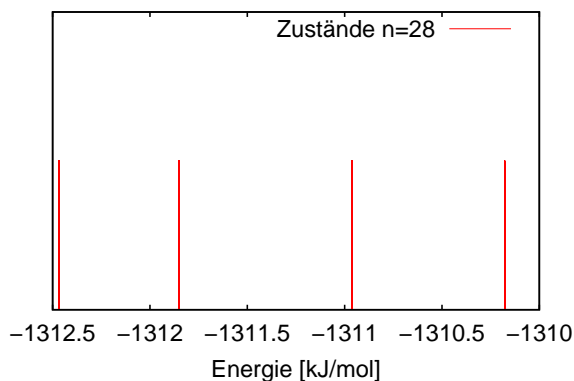


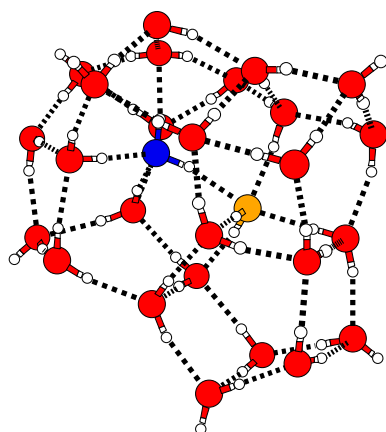
Abbildung 2.26: Energiespektrum und lokale Minima ggf. mit fünffach koordiniertem Wassermolekül (gelb) innerhalb von Clustern der Größe $n = 26$.

Ausweg zu einer Konfiguration niedriger Gesamtenergie, Käfige vermeiden DA-Moleküle. Es verbleiben noch die Fälle $n = 21, 25$ und $n = 27$ zu betrachten. Hier sind prinzipiell Anordnungen aus Kuben und/oder Pentaprismen ohne DA-Moleküle möglich. Anhand mehrerer lokaler Minimalstrukturen dieser Größen kann das illustriert werden.

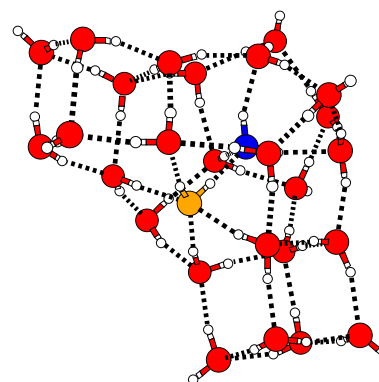
Die Abbildung 2.28 zeigt verschiedene Wasserstoffbrückennetzwerke mit identischem Sauerstoffgerüst einer lokalen Minimalstruktur des 21mers. Es handelt sich dabei um eine Struktur aus zwei Pentaprismen und zwei Kuben. Erstere sind miteinander flächenverknüpft, die beiden Kuben miteinander auch. Beide Substrukturen sind miteinander ebenfalls flächenverknüpft, so daß sechs Moleküle eine Äquatorialebene definieren (in der Abbildung gelbe Sauerstoffatome). Eine solche Anordnung der Moleküle verleitet zu der Annahme, daß ein möglichst symmetrisches Wasserstoffbrückennetzwerk auch energetisch tief liegt (Abb. 2.28 Mitte). Das ist jedoch nicht der Fall, denn die Konstellation gemäß (Abb. 2.28 links) liegt um 7,576 kJ/mol tiefer. Beide enthalten höchstens vierfach koordinierte Wassermoleküle, und wegen der nicht vorhandenen



lokales Minimum
-1311,851 kJ/mol



lokales Minimum
-1310,963 kJ/mol



lokales Minimum
-1310,179 kJ/mol

Abbildung 2.27: Energiespektrum und lokale Minima mit fünffach koordiniertem Wassermolekül (gelb) innerhalb von Clustern der Größe $n = 28$.

siebten Bindung in der Äquatorialebene ist dies ähnlich dem 22mer als ein leerer Käfig auffaßbar. Eine Manipulation einer der beiden beschriebenen Strukturen dahingehend, daß durch eine Veränderung des Wasserstoffbrückennetzwerkes diese siebente Bindung hinzugefügt wird, hat zweierlei Effekte. Zum einen bleibt nach einer lokalen Optimierung der gesamten Struktur diese Bindung bestehen; es ist mithin tatsächlich ein lokales Minimum. Andererseits ist die Energiebilanz vergleichbar schlecht. Man findet eine Gesamtenergie, die um 9,546 kJ/mol oberhalb der Konfiguration ohne die zentrale Bindung liegt. Bei einer Clustergröße von $n = 25$ Molekülen vermeidet eine stapelartige Anordnung aus vier Pentaprismen mehr als vierfach koordinierte Moleküle. Allerdings stellt diese Konfiguration nur ein lokales Minimum dar. Schließlich ist für ein Cluster aus $n = 27$ Molekülen geometrisch eine reine Anordnung aus Kuben möglich, indem diese entsprechend einem Schema 2x2x2 zu einem großen Kubus flächenverknüpft angeordnet werden. Dies ergäbe ebenfalls eine clathratartige Anordnung mit einem einzelnen Molekül im Zentrum, jedoch nur um den Preis von fünffach koordinierten Molekülen in den Flächenzentren

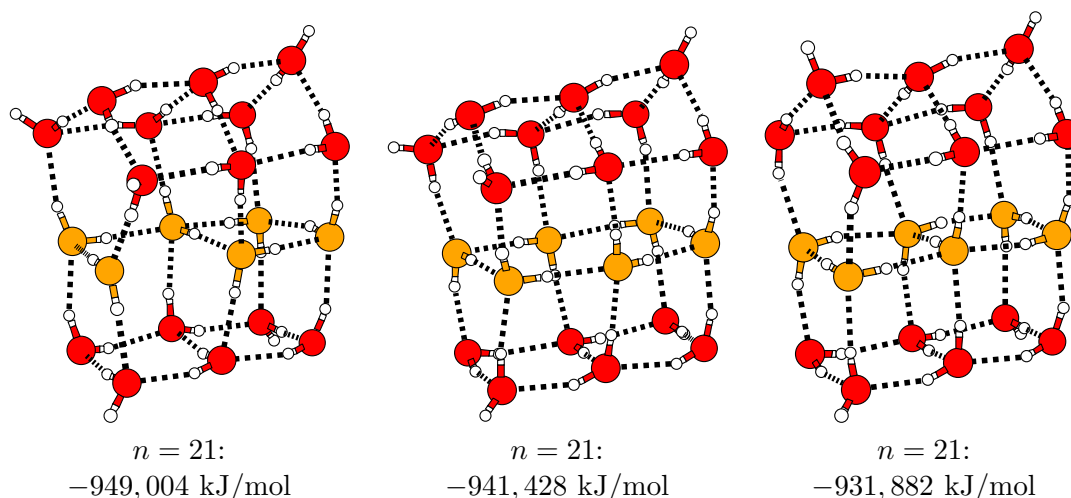


Abbildung 2.28: Lokale TTM2-F Minimalstrukturen für $(\text{H}_2\text{O})_{21}$. Verschiedene Wasserstoffbrückennetzwerke bei gleichem Sauerstoffgerüst.

des großen Kubus sowie dem zentralen Molekül als sechsfach koordiniertem.

Es gibt also Konstellationen aus Kuben und Pentaprismen beim 21mer und eine stapelartige Anordnung aus Pentaprismen beim 25mer, die höchstens vierfach koordinierte Wassermoleküle aufweisen, sowie eine sehr kompakte Anordnung aus acht Kuben für das 27mer, die diese Forderung aber nicht erfüllt. In diesen drei Fällen scheint eine Clathratstruktur stets am besten geeignet zu sein, die Verzerrungen, die durch die ebene Oberfläche der aus Kuben und/oder Pentaprismen bestehenden Alternativen hervorgerufen werden, sowie die mehr als vierfache Koordination einzelner Wassermoleküle zu vermeiden und letztlich eine geringere Gesamtenergie zu bewirken.

Diese Ausführungen lassen folgenden Schluß zu: Grundsätzlich besteht der Trend dazu, mehr als vierfach koordinierte Wassermoleküle als Bestandteil der globalen Minimalstrukturen zu vermeiden. Dies ist bei geradzahligen Clustergrößen durch das Aneinanderfügen von Kuben und/oder Pentaprismen zu erreichen, wie es z.B. bei $n = 16, 22$ und $n = 24$ zu sehen ist. Fünffach koordinierte Wassermoleküle treten hier nicht auf. Daß dies auch bei diesen Größen auf clathratartige Strukturen führen kann und in welcher energetischen Relation diese zum jeweiligen globalen Minimum derselben Größe gelegen sind, wird weiter unten thematisiert (vgl. 4.5, S. 189). Sowohl bei den ungeradzahligen als auch bei den geradzahligen Clustern mit $n = 26$ und $n = 28$ sind Kombinationen aus Kuben und/oder Pentaprismen möglich. Eine Vermeidung von fünffach koordinierten Wassermolekülen ist prinzipiell möglich, wie es das Beispiel für $n = 21$ gezeigt hat.

An den globalen Minima ist die Tendenz zu einer gewissen Kompaktheit abzulesen, stapelartige Strukturen sind jenseits von $n = 16$ nur noch lokale Minima. Mithin wird es mit zunehmender Größe schwieriger, sowohl Kompaktheit als auch das Vermeiden von mehr als vierfach koordinierten Molekülen durch eine Kombination von Kuben und/oder Pentaprismen allein zu erreichen. Zieht man andererseits in Betracht, daß Kuben und Pentaprismen eine Verzerrung der Wassermoleküle bewirken, kann davon ausgegangen werden, daß abhängig von der jeweiligen Clustergröße bald eine Kombination aus Kuben und/oder Pentaprismen, bald ein clathratarti-

ger Käfig die energetisch bessere Lösung darstellt. Mit dem Erreichen von $n = 26$ ist dann die Käfigstruktur energetisch günstiger, auch wenn ein fünffach koordiniertes Wassermolekül enthalten ist. Fraglich bleibt dabei, wie realiter die Bindungssituation eines fünffach koordinierten Moleküls aussieht, ob das Konstrukt einer delokalisierten Wasserstoffbrücken denkbar wäre. Die Ice-Rules könnten so zumindest unter den extremen Bedingungen kleiner Anzahlen von Molekülen verletzt werden können. Wie schon im Zusammenhang mit $n = 17$ festgestellt, handelt es sich um ein Zusammenwirken von mehr als zwei Faktoren.

Ringgröße an der Clusteroberfläche

Bei der unvoreingenommenen Betrachtung der Wassercluster, seien es globale Minimalstrukturen oder nicht, erkennt man intuitiv unterschiedliche Formen des jeweiligen Sauerstoffgerüsts, die von Kuben und Pentaprismen über verschiedene Käfigvarianten bis hin zu unregelmäßig geformten bisweilen, an Kartoffeln erinnernde Formen reichen. Zwischen welchen Molekülen die imaginäre Oberfläche aufgespannt ist, ist dabei jedoch keinem objektiven Kriterium unterworfen. Mit wachsender Anzahl von Molekülen tritt in der Gestalt des 17mers ein clathratartiger Käfig mit einem einzelnen internen Molekül auf und schafft eine neue Klasse von Strukturen. Es kommt dabei einerseits das innenliegende Molekül als neues Strukturmerkmal hinzu, und andererseits treten Ringe als Teil der Oberfläche auf, die mehr Moleküle enthalten, als dies bei den globalen Minima der Fall ist, die aus weniger Moleküle bestehen. Daher ist es notwendig, die Eigenschaften der Clusteroberfläche zu präzisieren, um das Innere vom Äußeren scheiden zu können.

Ausgehen soll dies von der Definition des Konvexitätsbegriffes: Eine Menge von Punkten ist konvex, wenn mit jedem Paar von Punkten dieser Menge auch die Verbindungsstrecke zwischen diesen Punkten Element dieser Menge ist. Hiermit können die Wassercluster nun nach konvex und nicht konvex unterschieden werden. Die Seiten des globalen Minimums des Oktamers sind ebene Viererringe und mit den durch die sechs Seiten gegebenen Oberflächen der Cluster als konvex einzustufen. Im Gegensatz dazu steht das globale Minimum des 18mers mit seiner gewinkelten Struktur. Alle Ringstrukturen sind eben und hier Teil der Oberfläche, abgesehen von den beiden Viererringen, die die Kuben mit dem Pentaprisma verbinden. Infolge der Krümmung des 18mers gibt es zwei Mal zwei Sauerstoffatome, die als Teil der inneren Krümmung des Clusters zum Pentaprisma und jeweils einem Kubus gehören. Folglich ist das 18mer nicht konvex, es enthält einen Bereich der Oberfläche, der mit der gegenteiligen Eigenschaft konkav bezeichnet werden soll. Allerdings ist dieser Bereich relativ groß. Im 17mer sind neben Vierer- und Fünferingen auch Sechseringe als Teil der Oberfläche anzutreffen, doch läßt sich ein Sechsering mit unterhalb der Ringebene gelegenem Molekül auch als eine Mulde, d.h. ein konkaver Bereich, auffassen, an deren Grund sich dieses Molekül befindet. Ob nun dieser Bereich als konkav oder konvex einzustufen ist, entscheidet sich über die maximale Ringgröße an der Clusteroberfläche. Daher sollen die oberflächlichen Ringstrukturen eingehender betrachtet werden, um diese Frage zu beantworten.

Bereits zwischen $n = 1$ und $n = 16$ ist das Bild nicht einheitlich. Allen Clustern dieser Größe ist gemeinsam, daß alle Moleküle Teil der Oberfläche sind, was auch für die Größen $n = 18, 20, 22, 24$ gilt. In den Clustern der Größen $n = 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11$ und $n = 13$ gibt es mindestens ein DAMolekül. Die ringförmigen mit $n = 3, 4$ und $n = 5$ bestehen ausschließlich aus Molekülen dieses Typs, während die anderen jeweils ein solches Molekül an einer kantenüberbrückenden Position aufweisen oder, wie im Falle des Hexamers, zwei flächenüberkappende Moleküle enthalten.

Damit treten in dieser Klasse von Clustern Vierer- und Fünferinge sowohl in ebener als auch in nichtebener Konfiguration als Teil der Oberfläche auf, wobei die nichtebenen Ringe mit dem Vorhandensein von DA-Molekülen einhergehen. Das Tri-, Tetra- und das Pentamer weisen zwar zwei Oberflächen auf, doch umschließt diese kein Volumen. In den Clustern mit $n = 6, 7, 9, 11$ und $n = 13$ bilden die flächenüberlappenden bzw. kantenüberbrückenden Moleküle jeweils die gemeinsame Ecke zweier Ringe, mithin gibt es Bereiche der Oberfläche, die kein Volumen umschließen.

Umgekehrt sind nur die stapelartigen globalen Minima mit $n = 8, 10, 12, 15, 16$ konvex, und es gibt keinen Teil der Oberfläche, der kein Volumen umschließt. Konvexität der gesamten Clusterstruktur schränkt die Gruppe der Cluster, deren Moleküle leicht als zur Oberfläche gehörend identifizierbar sind, mehr ein als nötig. Zwar sind die globalen Minima mit $n = 14, 18, 20, 22, 24$ nicht konvex, doch werden sie von ebenen Vierer- und Fünferingen begrenzt, so daß auch hier keine Begrenzungsfläche auch nur teilweise Oberfläche ohne eingeschlossenes Volumen darstellt. Als Käfige sind sie nicht einzustufen, denn die in ihnen liegenden Hohlräume sind zu klein, um mindestens ein Wassermolekül zu enthalten.

In einem Netzwerk aus Vierer- und Fünferingen ist die Maschenweite des Wasserstoffbrückennetzwerkes genügend klein, um ein einzelnes Wassermolekül als dies- oder jenseits des Netzwerkes gelegen anzusehen. Das 21mer weist an seiner Oberfläche ausschließlich Fünferinge auf, und daher ist eine Interpretation des einzelnen Moleküls als innerhalb eines Käfigs gelegen zulässig. Bis zu dieser Stelle wäre das 21mer die einzige clathratartige Struktur zwischen $n = 1$ und $n = 29$.

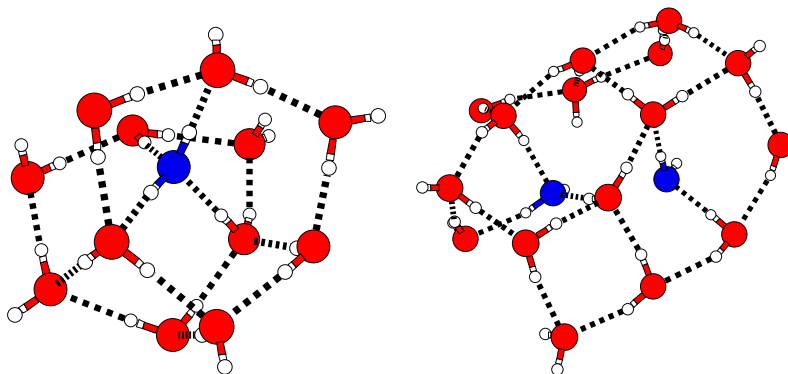


Abbildung 2.29: Sechseringe als Teil der Clusteroberfläche. Links: Ausschnitt aus dem globalen Minimum mit $n = 17$, rechts: Ausschnitt aus dem globalen Minimum mit $n = 31$.

In Abb. 2.29 sind Ausschnitte aus den Oberflächen des 17- und des 31mers zu sehen. Dabei fällt auf, daß die Sechseringe keine regulären Polygone sind, sondern mittels Wasserstoffbrücken vom bzw. zum darunterliegenden Wassermolekül verzerrt sind. Im Falle des 17mers sind jeweils zwei übernächste Ecken des Sechseringes über das Molekül unterhalb der Ringebene miteinander verknüpft, das 31mer bietet ein Beispiel für die Verknüpfung jeweils gegenüberliegender Ecken des Sechseringes durch das Molekül unterhalb der Ringebene. Einerseits sind diese Strukturen aufzufassen als Mulden bestehend aus jeweils einem Sechsering als Rand und einem einzelnen am Grund der Mulde befindlichen Molekül (blau) oder als eckenverknüpfte Fünferinge mit dem markierten Sauerstoffatom als gemeinsamer Ecke. Diese Fünferinge sind jedoch nicht eben.

Ohne das Vorliegen von DA-Molekülen sollen solche Konstellationen als ebene Sechseringe angesehen werden, denn eine Inspektion der globalen Minima mit $n = 19, 23, 25, 26, 27, 28, 29$ zeigt keine größeren Ringstrukturen. Nichtebene Ringe als Teil der Oberfläche sollen nur dann vorliegen, wenn dieses wegen des Vorhandenseins eines DA-Moleküls notwendig ist. Darunterliegende Moleküle sind dem Inneren des Clusters zuzuordnen. Alle größeren oberflächlichen Ringstrukturen $n > 6$ sind mithin als konkave Bereiche oder Mulden in der Clusteroberfläche anzusehen, die Moleküle am Grunde dieser Mulden sind Teil der Clusteroberfläche.

Nach Feststellung dieses für die globalen Minima gültigen Merkmals läßt sich dieses Kriterium anwenden, um Minima anhand ihrer oberflächlichen Ringstrukturen als lediglich lokal einzustufen. Notwendig ist es auch, um im Anschluß ein allgemeines Bildungsgesetz für die Clusterstruktur bei sich ändernder Clustergröße formulieren zu können.

Resultierendes Bildungsgesetz

Für die globalen Minima der TTM2-F-Wassercluster ist zusammenfassend im Bereich zwischen $n = 1$ und $n = 29$ folgendes festzustellen. Mit zunehmender Größe der Cluster treten stufenweise neue Strukturklassen auf. Abgesehen vom trivialen Fall des Monomers sind sie wiederum wiederkehrende Bausteine größerer Strukturen. Es finden sich jenseits des Dimers zunächst homodrome Ringe für $n = 3, 4$ und $n = 5$. Vierer- und Fünferinge bilden bevorzugt die Bausteine der größeren Strukturen. Ein Dreerring tritt nur als Teil des globalen Minimums des Heptamers auf. Ab $n = 17$ finden sich zusätzlich Sechseringe als Teil der Clusteroberfläche. Bis $n = 16$ finden sich stapelartige Strukturen aus diesen Ringen, die dann ab $n = 12$ auch als Kubenstapel und ab $n = 15$ auch als Pentaprismenstapel auffaßbar sind. Die jeweils nächstgrößere ungeradzahlige Struktur geht aus einer geradzahligen durch Einfügen eines kantenüberbrückenden DA-Moleküls hervor, und von dieser ungeradzahligen Struktur zur nächstgrößeren geradzahligen gelangt man durch Einfügen eines weiteren kantenüberbrückenden Moleküls benachbart zu dem zuvor eingefügten. Geradzahlige Strukturen benachbarter Größe lassen sich mittels Einfügen/Fortnahme eines Dimers ineinander überführen. Nur das 15mer wird durch dieses Schema nicht erfaßt.

Zwischen $n = 17$ und $n = 25$ schließt sich ein über diesen Größenbereich verschmierter Übergang von Strukturen aus Kuben und/oder Pentaprismen hin zu clathratartigen Käfigen mit einem einzelnen internen Molekül an. Er findet nach einem strengen gerade/ungerade Wechsel statt (vgl. [51]). Dies stellt eine Ausweitung dieses zuvor durch Hartke beschriebenen Übergangsbereiches von $n = 17$ bis $n = 21$ dar [24]. Alle geradzahligen globalen Minima in diesem Größenintervall bestehen aus Kuben und/oder Pentaprismen.

Der Käfig des 17mers ist eng, enthält zwei oberflächliche Sechseringe und zwei Viererringe. Im Innern des 19mers ist mehr Platz, und dessen Oberfläche enthält nur noch einen Sechsering und zwei Viererringe, die mit gegenüberliegenden Kanten des Sechseringes verknüpft sind. Schließlich besitzt das 21mer an seiner Oberfläche weder Sechser- noch Viererringe. Seine Gestalt ist die eines Dodekaeders mit einem zentralen Wassermolekül, woraus jedoch eine Verzerrung von der perfekten Form resultiert. In dieser Reihenfolge nimmt die Anzahl oberflächlicher Sechsering von 2 um jeweils einen bis auf 0 ab. Folglich wäre eine Fortsetzung des Trends in dem Sinne möglich, daß zwar die Zahl der Sechseringe nicht weiter abnehmen kann, aber Käfigstrukturen bei ungerader Anzahl von Molekülen mit wachsender Clustergröße immer weniger durch das zentrale Molekül verzerrt werden, wenn der Käfig selbst größer würde.

Daß dieser Übergang bei einer primzahligen Clustergröße beginnt, ist als Zusammenspiel verschiedener Faktoren zu interpretieren, der die Dominanz einer symmetrischen Anordnung aus

Kuben und Pentaprismen aufgibt, da einerseits keine energetisch ungünstige DA-Moleküle auftreten und andererseits die Verzerrungen der Geometrie der beteiligten Wassermoleküle minimiert werden.

Ein weiterer hinzukommender Faktor für das Auftreten der clathratartigen Käfige bei Größen ab $n = 25$ ist in der Existenz bzw. Vermeidung fünffach koordinierter Wassermoleküle zu sehen. Kein globale Minimalstruktur, die nur aus Kuben und/oder Pentaprismen aufgebaut ist, weist ein fünffach koordiniertes Wassermolekül auf. Mit zunehmender Größe werden Anordnungen aus diesen Bausteinen, die eine Fünffachkoordination vermeiden, aus geometrischen Gründen zunehmend schwieriger zu realisieren und sind lediglich lokale Minima. Somit finden sich hier ausschließlich Käfigstrukturen. Im Falle des 26- und 28mers wird eine energetisch ungünstige Situation, wie sie durch ein fünffach koordiniertes Wassermolekül gegeben ist, durch das Vorhandensein eines clathratartigen Käfigs überkompensiert.

Allerdings wächst nicht etwa die Größe des Käfigs mit zunehmendem n . Vielmehr treten 19er- und 21er-Käfige mit einem zentralen Molekül auf, die durch Ausstülpungen erweitert sind. Hierin scheint es eine Analogie zu den Clathraten zu geben, bei denen dem zentralen Molekül eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung zukommt. Ein hydrophobes Gastmolekül wirkt wie eine eingefügte Blase stabilisierend auf die hohle Wirtsstruktur. In natürlichen Gashydraten übernimmt ein Methanmolekül diese Funktion in den $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Käfigen mit $n = 20, 24, 28$ und $n = 36$ [53]. Bezogen auf die reinen Wassercluster ist davon auszugehen, daß ein Käfig nur dann hinreichend gut stabilisiert wird, wenn das innere Molekül den Hohlraum hinreichend gut ausfüllt. Berechnungen haben gezeigt, daß im Falle des 21mers eine Substitution des zentralen H_2O -Moleküls durch H_2S die Verzerrung des dodekaedrischen Käfigs verringert [83]. Das H_2S -Molekül kann dabei isoliert sein oder über zwei Wasserstoffbrücken mit der Käfighülle in Verbindung stehen, wobei letztere Konfiguration energetisch leicht bevorzugt ist ($\sim 1,2$ kcal/mol).

Das 21mer mit seiner Dodekaederstruktur erlangt nicht den Status eines wiederkehrenden Bausteines in größeren Clustern, wie der Kubus und das Pentaprisma. Aus ihm gehen weder durch Einfügen kantenüberbrückender Moleküle noch durch Ausstülpungen oder Anbauten größere Strukturen hervor. Vielmehr tritt zwar in den globalen Minima mit $n = 25, 27$ und $n = 29$ ein Käfiganteil auf, der aus 21 Molekülen besteht, von denen sich eines im Käfig befindet (Abb. 2.23 rechts), doch unterscheiden sich diese Käfiganteile in ihrer Gestalt deutlich von der dodekaedrischen Struktur des 21mers.

Bei größeren Clustern ($n = 25 \dots 29$) sind ausschließlich gefüllte Käfigstrukturen zu finden, und das zuvor beschriebene Wachstum durch Ausstülpung setzt sich fort. Es ist nur beim 27mer eine kubische Ausstülpung vorhanden, sonst handelt es sich stets um pentaprismatische. Die bei $n = 23, 25, 26, 27$ und $n = 29$ vorliegenden pentaprismatischen Ausstülpungen und auch die kubische bei $n = 27$ sind keine ungestörten Pentaprismen, denn eine ihrer Wasserstoffbrücken (diejenige in Richtung zum Zentrum des Käfigs) ist aufgebrochen, weshalb man eher von einer Erweiterung des Käfigs denn von einem äußeren Anbau an den Käfig sprechen muß. Ergänzend ist die zweite pentaprismatische Struktur am 28mer mit dem Käfig flächenverknüpft, mithin als Anbau einzustufen. Mit einem 19er-Käfig als Grundgerüst ist im 23- und 28mer keine systematische Abfolge zu bemerken; dies ist jedoch bei $n = 25, 26, 27$ und $n = 29$ der Fall: Enthält das globale Minimum von $n = 25$ eine pentaprismatische Ausstülpung, so wird sukzessive an der gegenüberliegenden Seite ein Molekül nach dem anderen integriert, so daß beim 27mer eine kubische Ausstülpung und schließlich beim 29mer eine pentaprismatische Ausstülpung entsteht und das Sauerstoffgerüst eine erhöhte Symmetrie aufweist.

Jenseits von $n = 29$ erfolgt ein Übergang zu clathratartigen Strukturen mit zwei inneren Mo-

lekülen, jedoch gibt es dort keinen systematischen Zuwachs durch wechselnde Ausstülpungen. Im Vergleich zu [24] ist dieser Übergang zu größeren Clustern verschoben. Wenn das Vorhandensein von maximal Sechseringen als Strukturmerkmal der Clusteroberfläche als hier gültig angenommen wird, muß das 30mer in seiner globalen Minimalstruktur anders aussehen als es hier angenommen wird.

Kapitel 3

Infrarotspektren

3.1 Vorbemerkungen

Die Zahl der Arbeiten, die sich experimentell oder auf theoretischer Ebene mit dem Zusammenhang zwischen der Struktur und den Infrarotspektren der OH-Bindungen beschäftigen ist groß. Einerseits decken sie den Bereich von Eisnanokristallen andererseits den kleiner und mittelgroßer Cluster bis $n = 21$ Molekülen ab. Im Vordergrund stehen dabei die Zuordnung verschiedener Schichten in Eiskristallen zu verschiedenen Frequenzbändern bis hin zur Zuordnung einzelner OH-Bindungen zu speziellen Maxima im Spektrum von Clustern.

Buck et al. vergleichen die Infrarotstreckschwingungsspektren mehrerer Minimalstrukturen des Okta-, Nona- und Dekamers bzgl. des EMP-Potentials [85]. Dazu sind Ab-Initio-Rechnungen mit den Minimalstrukturen als Input auf Hartree-Fock- und MP2- (double zeta Dunning Basissatz mit Polarisationsfunktionen) Level durchgeführt worden. Für die dreifach koordinierten Wassermoleküle, aus denen sich zumindest die Strukturen zusammensetzen, deren Sauerstoffgerüst qualitativ dem der TTM2-F-Minima entspricht, besteht ein Zusammenhang zwischen den Entfernungen einander benachbarter Sauerstoffatome und der Donator-/Akzeptorkonfiguration der zugehörigen Moleküle: Die OO-Entfernung ist größer, wenn die verbindende Wasserstoffbrücke von einem DDA-Molekül ausgeht, als wenn sie von einem DAA-Molekül stammt. Die Streckschwingungsfrequenz der OH-Bindung bei größerer OO-Distanz ist höher.

Falls Einflüsse, wie sie durch die räumliche Anordnung weiter entfernter Wassermoleküle um eine betreffende OH-Bindung herum gegeben sind, keine zu große Rolle spielen, sollte es möglich sein einen Fit für den Zusammenhang zwischen OO-Abstand und Streckschwingungsfrequenz zu berechnen. Auf diese Weise ist dann eine direkte Zuordnung zwischen Maxima im Infrarotspektrum und der OO-Abstandsverteilungsfunktion herstellbar. Dadurch ist ein erster Schritt in Richtung zur Strukturdeterminierung aus dem Spektrum getan.

Unter Einbeziehung der intermolekularen Nullpunktsbewegung sind die Spektren tiefliegender Isomere des Heptamers untersucht worden [86]. Die Berücksichtigung der Nullpunktsbewegung wirkt sich entscheidend aus, zumal die entsprechenden Strukturen als hochgradig verzerrt einzustufen sind. Entsprechend ergeben sich Änderungen in der Wellenzahl von -40 bis 200 cm^{-1} allein durch Berücksichtigung der Nullpunktsbewegung. Die Frequenzen von OH-Bindungen von DAA-Molekülen sind mitunter auffallend hoch oder niedrig. Ersteres wird der Nachbarschaft zu freien OH-Bindungen anderer DAA-Moleküle und der Verzerrung des Dreierings (vgl. 2.3, S. 79) zugeschrieben, während letzteres auf benachbarte DDA- und DA-Moleküle zurückzuführen ist.

Ist es gelungen, unter Berücksichtigung einer Menge von Einflußfaktoren systematische Zusammenhänge zwischen Spektren und Clusterstrukturen herzustellen, kann offenbar durch Berücksichtigung eines weiteren Effektes dieses Modell wieder mindestens gestört werden. Das schränkt zwar die Erfolgsaussichten auf die zuvor beschriebene Möglichkeit der Zuordnung von spektralen Maxima zu OO-Abständen ein. Zusätzlich könnte der Erfolg vom Grad der Symmetrie einer Clusterstruktur abhängen, so daß diese Zuordnung z.B. bei geradzahligen Clustern bzw. Anordnungen aus Kuben und/oder Pentaprismen besser funktioniert.

Im Bereich mittelgroßer Cluster sind die Arbeiten [87], [88], [80] zu erwähnen, wobei sich die ersten beiden mit dem 20mer in seiner 5^{12} Käfiggestalt bzw. mit gleich vier Familien von Strukturisomeren auseinandersetzen.

Anick berichtet von 800 OH-Streckschwingungsmoden in den Spektren 20 verschiedener dodekaedrischer 5^{12} Käfige, von denen 752 einer dominanten OH-Bindung zugeordnet werden konnten [87]. Die Cluster waren auf dem Level von B3LYP/6-311++G** optimiert. Mehrere Schlußfolgerungen betreffen das Verhältnis von berechnetem Infrarotspektrum zu strukturellen Merkmalen. 94 % aller Schwingungsmoden können einer einzelnen OH-Bindung mittels eines entsprechenden Kriteriums zugeordnet werden. Die Intensitäten variieren zwischen 0,69 und 4160 km/mol, mithin um vier Größenordnungen. Ferner findet eine Zuordnung zwischen bestimmten OH-Bindungstypen und Bandbereichen der Infrarotspektren statt. Ausgehend von den verschiedenen Molekültypen entsprechend der Klassifikation nach der Donator-/Akzeptorkonfiguration wird festgestellt, daß in der Dodekaederstruktur alle Wassermoleküle dreifach koordiniert und entweder vom DAA- oder DDA-Typ sind. Die DAA-Moleküle seien mit F bezeichnet, denn sie weisen eine freie OH-Bindung auf, DDA-Moleküle besitzen ein einsames Elektronenpaar (lone pair) und seien mit L bezeichnet. Somit gehört jede OH-Bindung einer von fünf Klassen an, die die OH-Bindung nach der Donator-/Akzeptorkonfiguration ihrer Nachbarbindungen einteilen: freie OH-Bindung, FF, FL, LF oder LL. Überdies unterscheiden sich die so eingeteilten OH-Bindungen in ihrer Länge, wobei FF und LL ähnlich sind. Schließlich können zusammen mit weiteren Merkmalen in energetisch tief liegenden dodekaedrischen Clustern insgesamt acht Subtypen von Wasserstoffbrückenbindungen korrespondierend zu acht Frequenzbändern identifiziert werden. Leider läßt sich aus den Ergebnissen nicht ableiten, ob diese Klassifikation der OH-Bindungen allgemein eine erfolgversprechende Vorgehensweise bei Zuordnung zwischen Spektrum und Struktur darstellt. Auch wenn dies nicht auszuschließen ist, wird weiter unten von der Klassifikation der Wassermoleküle nach ihrer Donator-/Akzeptorkonfiguration gemacht werden.

In einer anschließenden Studie [88] werden Infrarotspektren für die zuvor untersuchten vier Familien von Minima des 20mers präsentiert und diskutiert. Dabei werden Wasserstoffbrücken als stark und schwach kategorisiert, um die Lage der Maxima im Infrarotspektrum zu verstehen. Das globale Minimum des Dimers (2.1, S. 77) besteht aus einem Donator- und einem Akzeptormolekül. Die Protonen sind derart angeordnet, daß die freie OH-Bindung des Donatormoleküls von den beiden Protonen des Akzeptormoleküls weg weist; dies spiegelt eine starke Wasserstoffbrückenbindung wider. Rotiert das Donatormolekül um 180° um die Wasserstoffbrücke, befindet sich diese Bindung auf einer Seite der durch die Protonen definierten Ebene, was als schwache Wasserstoffbrückenbindung bezeichnet wird. Eine Einteilung der Moden in signifikante und nicht signifikante Moden wird durch Einführung eines Schwellenwertes für die Intensität vorgenommen, und die diesbezüglichen Diagramme mit den durch Pfeile markierten Moden legen den Schluß nahe, daß nur wenige OH-Bindungen an einer Mode beteiligt sind. Wie sich die Intensitäten jedoch auf einzelne OH-Bindungen verteilen, wird nicht näher betrachtet. Zusammen

mit der Erkenntnis, daß in Eisnanokristallen durchaus kollektive Moden mit OH-Bindungen in größeren räumlichen Bereichen auftreten [89], bleibt einstweilen offen, in welchem Umfang die Delokalisierung einzelner Moden bei Clustern bis etwa 30 Wassermoleküle auftritt. Zu den Schwierigkeiten, die bei der Verwendung eines Schwellenwertes für die Signifikanz der Moden und dem Auftreten von Delokalisierungseffekten wird weiter unten in 3.4.1 Stellung bezogen.

Den Spektren der Wassercluster von $n = 17 - 21$ widmet sich die Arbeit von Lagutschenkov et al. [80]. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf den Moden, die am weitesten im Roten des Spektrums liegen. Diese lassen sich auf Streckschwingungen der OH-Bindungen von Molekülen zurückführen, die über im Sinne von [88] starke Wasserstoffbrückenbindungen Donatoren zu benachbarten Molekülen sind und deren andere OH-Bindung frei ist. In der Übersicht der clathratartigen Käfigstrukturen bei $n = 17, 19$ und 21 und den entsprechend zugeordneten Moden zeigt sich eine Lokalisation der Moden bei OH-Bindungen an der Käfigoberfläche mit maximal zwei beteiligten Bindungen. Wenn auch diese Zuordnung ein bestimmtes Strukturmerkmal der Käfige betrifft, erscheint die Identifikation der Beteiligung der vier zentralen Wasserstoffbrücken, die das innere Molekül mit der Hülle des Käfigs verbinden, an entsprechenden Moden der geeignete Schritt zu sein, um einen Zusammenhang zwischen Struktur und Spektrum herzustellen.

Die auf der Ebene von MP2/aug-cc-pVDZ berechneten harmonischen Frequenzen der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Streckschwingung des Wassermonomers in der Gasphase liegen bei $\tilde{\nu} = 3871 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3938 \text{ cm}^{-1}$ [88]. Im Vergleich dazu sind die Frequenzen der Streckschwingungen von OH-Gruppen, die in eine Wasserstoffbrückenbindung verwickelt sind, im Vergleich dazu stark rotverschoben. Mit dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Modell sind dies Frequenzen im Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 2927,91 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3709,64 \text{ cm}^{-1}$. Wegen der Empfindlichkeit bezüglich der Gestalt des Wasserstoffbrückennetzwerkes ist zu erwarten, verschiedene Wassercluster voneinander unterscheiden zu können, selbst wenn sie Isomere einer festen Größe sind. Daraus ergibt sich als Ziel, eine eindeutige Zuordnung zwischen Clusterstruktur und Infrarotspektrum zu erreichen. Dem steht jedoch eine Reihe von Hürden im Wege. Zum einen ist sie abhängig von der Art des Modells, wie es am Beispiel der Berücksichtigung der Nullpunktsbewegung zu sehen war. Zum anderen ist schon die Formulierung genügend feiner geometrischer Kriterien, die die Umgebung der OH-Bindungen charakterisieren, weder einfach noch eindeutig. Genau dies, die Umgebung einer OH-Bindung, beeinflusst die Lage des Intensitätsmaximums ihrer Streckschwingung. Zu den so relevanten geometrischen Parametern gehören sicher die OH-Bindungslänge, verknüpft damit der OO-Abstand benachbarter Moleküle, aber nicht weniger weitere Gegebenheiten, wie sie durch die Donator-/Akzeptorkonfiguration der Wassermoleküle eines Clusters bzw. daraus abgeleitete Merkmale (vgl. [87]) gegeben sind. Bei der Berücksichtigung benachbarter Moleküle ist es weiterhin möglich, daß der Einfluß von mehr als den nächsten Nachbarn wichtig ist.

Daß sich die Symmetrie einer Struktur auf die Gestalt ihres Infrarotspektrums auswirkt, ist zu vermuten, wenn man die Spektren der symmetrischen globalen Minimalstrukturen wie die des 8-, 12- und 16mers, die im globalen Minimum als Kubus bzw. stapelartige Anordnung mehrerer Kuben gegeben sind, betrachtet. Sie weisen nur eine geringe Anzahl signifikanter Maxima auf. Entsprechendes gilt auch für das 10- und das 15mer, deren globales Minimum als Pentaprisma respektive Stapel aus zwei flächenverknüpften Pentaprismen besteht.

Dabei ist hier unter Symmetrie nicht allein diejenige des Sauerstoffgerüsts eines Clusters zu verstehen. Zusätzlich ist die Orientierung der Moleküle zu berücksichtigen, die sich z.B. in homodromen Ringstrukturen niederschlägt. Orientierungsisomere mit identischem Sauerstoffgerüst sind durchaus in der Lage, unterschiedliche Spektren hervorzurufen.

Damit ist der Weg für dieses Kapitel abgesteckt: Beginnend mit möglichst symmetrischen stapelartigen Strukturen aus Kuben, pentagonalen und hexagonalen Prismen sollen Zusammenhänge zwischen Spektren und Strukturen aufgedeckt werden. Gewinkelte Strukturen als solche mit weniger Symmetrie folgen dann, um schließlich in den Bereich ab $n = 20$ Molekülen vorzustoßen und eine Erweiterung des Größenintervalls im Vergleich zu den anderen Arbeiten zu erreichen. Erschwerend zur Wahl eines Schwellenwertes wirkt sich auch die Delokalisierung von Moden aus. Spektroskopische und theoretische Untersuchungen an Eisnanokristallen belegen, daß es durch intra- und intermolekulare vibronische Kopplung infolge der Wasserstoffbrückenbindungen und Übergangsdipolkräfte durchaus zu kollektiven Moden kommt, die über makroskopische Dimensionen ausgedehnt sind. Dazu konnten Wojcik et al. anhand der Spektren von Gemischen aus H_2O und D_2O Eis zeigen, daß selbst Protonen- und Positionsunordnung in amorphem Eis diesen Effekt nicht ausschaltet. Durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse der Isotopomere $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ wurde dazu die Größe der Domänen eines Isotopomers eingebettet in des jeweils andere verändert [89].

Die Infrarotspektren von Eisoberflächen in [90] lassen die Identifikation von Moden verschiedener Kategorien von Oberflächenmolekülen zu: dreifach koordinierte Moleküle mit dangling D, dreifach koordinierte Moleküle mit dangling O und relaxierte vierfach koordinierte Moleküle. Dazu wurden die Spektren von HDO in H_2O und die von D_2O verglichen. Als Maß für die Delokalisierung ist die Anzahl an Bindungen anzunehmen, die signifikant zu einem angeregten Zustand beitragen. Sind auf diese Weise verschiedenartige Bereiche in Eisnanokristallen voneinander unterscheidbar, erweist sich die Kopplung von Moden im Falle von Clustern eher als zusätzliche Schwierigkeit: Die Frage ist, was die für eine gegebene Clusterstruktur charakteristischen Merkmale sind. Idealerweise sind einige signifikante Maxima im Spektrum mit speziellen geometrischen Gegebenheiten der beteiligten OH-Bindungen korreliert. Oder kollektive Moden umfassen eine größere Gruppe von OH-Bindungen, die wiederum eine einzigartige geometrische Umgebung repräsentieren. Was bei den Eisnanokristallen die Identifikation einzelner Kategorien von Molekülen ermöglicht, wird sich im folgenden speziell bei der Identifikation clathratartiger Käfige als ungeeignetes Mittel erweisen

3.2 Simulation der Infrarotspektren

Die Gesamtanzahl an Datensätzen aus allen Optimierungen aller Clustergrößen allein im Bereich $1 \leq n \leq 29$ beträgt $\sim 4,3 \cdot 10^6$. Eine Durchmusterung der Daten war teilweise automatisiert möglich, indem für jede Größe n zunächst alle Datensätze nach ihrer Energie aufsteigend sortiert wurden. Unter Vorgabe einer festen Energiedifferenz konnte der jeweils erste Vertreter einer Energieklasse aussortiert werden. Im Anschluß erfolgte dann die eigentliche Durchmusterung der Auswahl manuell, indem die ersten 20 ausgewählten Strukturen einer Größe mit Hilfe von XMakeMol [50] visualisiert wurden. Somit besteht durchaus die Möglichkeit, daß interessante Clusterstrukturen, wie z.B. stapelartige, in der Menge der Datensätze enthalten aber entweder aufgrund des Auswahlkriteriums oder der anschließenden Beschränkung auf die jeweils 20 energetisch am tiefsten gelegenen Cluster unentdeckt geblieben sind.

Neben den eben aufgeführten stapelartigen Formationen aus Kuben und Pentaprismen war bei einer Durchmusterung lediglich ein Hexaprisma bei $n = 12$ aufzufinden. Da mithin eine systematische Folge von stapelartigen Strukturen aus Kuben, Pentaprismen und Hexaprismen aus den Optimierungen mit dem GA nicht vorliegt, wurden entsprechende Strukturen konstruiert.

Sie durchliefen alle zunächst eine globale Orientierungsoptimierung gefolgt von einer einzelnen lokalen Optimierung unter Verwendung des TTM2-F-Potentials mit kleiner Konvergenzschwelle (10^{-8}) entsprechend dem Wert, der auch im Verlauf der Optimierungsrechnungen verwendet worden ist. Zusammen mit den Strukturen aus den Rechnungen mit dem GA liegt eine Kollektion von stapelartigen Strukturen aus Kuben von 8 bis 36 Wassermolekülen entsprechend 1 bis 8 Kuben, stapelartigen Strukturen aus Pentaprismen von 10 bis 35 Wassermolekülen entsprechend 1 bis 6 Pentaprismen, stapelartigen Strukturen aus 12 bis 36 Wassermolekülen entsprechend 1 bis 5 Hexaprismen sowie gewinkelten Strukturen mit 18, 22, 26 und 30 Molekülen vor.

Die stapelartigen Strukturen weisen alle Sauerstoffgerüste mit hoher Symmetrie auf. Wenn dies die Ursache für Infrarotspektren mit wenigen signifikanten Maxima ist, erhöht die Untersuchung dieser Strukturen die Wahrscheinlichkeit, auf Korrelationen zwischen den Spektren und den Clusterstrukturen zu stoßen. Entsprechend soll die Untersuchung der gewinkelten Strukturen dazu dienen, den Einfluß der geometrischen Gegebenheiten in aus Kuben und/oder Pentaprismen zusammengesetzten Minimalstrukturen z.B. im 20-, 22- und 24mer anhand des Infrarotspektrums ablesen zu können. Nach dieser Vorarbeit können dann am Schluß die globalen Minima mit clathratartigen Käfigen auf den Zusammenhang zwischen spektralen Maxima und strukturellen Merkmalen untersucht werden.

3.2.1 Theoretisches Modell der Infrarotspektren

Zur Berechnung der OH-Streckschwingungsspektren wurde ein Local-Mode-Modell verwendet, wobei von einer Anzahl gekoppelter lokaler Morse-Oszillatoren mit dem OH-Abstand als Koordinate ausgegangen wird [91; 92]. Jeder lokalen Mode liegt ein Morse-Potential $v_{\text{Morse}}(r)$ zugrunde. Daraus resultiert ein Hamiltonoperator der Gestalt:

$$h(r) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + v_{\text{Morse}}(r) \quad (3.1)$$

Wegen des nichtlinearen Zusammenhanges der OH-Streckschwingungsfrequenz mit der Komponente des elektrischen Feldes parallel zur Bindung wird jede OH-Mode mit einer vibrierenden Partialladung am Ort des Wasserstoffkerns innerhalb eines statischen Feldes modelliert. Diese Feldabhängigkeit ist nicht explizit modelliert sondern empirisch bestimmt worden. Resultat ist ein anharmonisches Spektrum, daß in seiner Genauigkeit einer harmonischen Näherung überlegen ist. Ist die nichtlineare Funktion $\bar{\nu}(E_{\parallel})$ für die lokale Streckschwingungsfrequenz gegeben, lassen sich die ungekoppelten OH-Streckschwingungsfrequenzen in einem Cluster berechnen, indem das elektrische Feld am Ort jeder OH-Bindung unter Berücksichtigung der Partialladungen und der von allen anderen Molekülen induzierten Dipole ausgewertet werden. Für jede ungekoppelte Frequenz $\bar{\nu}(E_{\parallel})$ sind das Morse-Potential $v_{\text{Morse}}(r)$ sowie die Eigenfunktionen $|\psi_i\rangle$ zu berechnen. Daraus gewinnt man einen Hamiltonoperator für das gekoppelte Modell:

$$H = \sum_k h(r_k) + P_{\text{intra}} + V_{\text{intra}} + V_{\text{inter}} \quad (3.2)$$

Darin treten drei Terme auf, von denen der intramolekulare kinetische Kopplungs-Term $P_{\text{intra}} = \sum \hat{p}_1 \hat{p}_2 \cos(\text{HOH})/m_0$ aus der Transformation zu internen Koordinaten resultiert und die Impulskopplung zwischen zwei OH-Bindungen, die an demselben Sauerstoffatom der Masse m_0 ansetzen, beschreibt. Die intramolekulare Potentialkopplung V_{intra} ist approximiert durch einen linearen Term $V_{12} = k_{\text{intra}} \delta r_1 \delta r_2$, wobei δr die Abweichung der Bindung vom Gleichgewichtsabstand beschreibt.

Die intermolekulare Potentialkopplung V_{inter} wird durch eine oszillierende Dipol-Dipol-Wechselwirkung $k_{dd}\delta_{r1}\delta_{r2}$ beschrieben, wobei gilt: $k_{dd} = \mu'^2[(e_1e_2) - 3(e_1e_r)(e_2e_r)]/r_3$ mit der konstanten Ableitung μ' des Dipolmomentes der OH-Bindung, den Einheitsvektoren e_1, e_2 entlang der OH-Bindungen sowie dem Einheitsvektor e_r längs der Verbindung der beiden OH-Bindungen im Gleichgewicht.

Die Ableitung des Dipolmomentes hängt ab von der Frequenz $\bar{\nu}$ und gestattet die Anpassung an Werte sowohl für den Gaszustand als auch für Eis [93]. Das OH-Spektrum erhält man aus den Eigenwerten einer Variationsrechnung mit einem minimalen Basissatz aus Morse-Eigenfunktionen (Exzitonbasis):

$$|\Psi_i\rangle = |\psi_1(i)\rangle \prod_{j \neq i} |\psi_0(j)\rangle \quad (3.3)$$

Entsprechend der Produktform des Kopplungsterms können die korrespondierenden Matrixelemente analytisch berechnet werden [94].

Die Infrarot-Absorptionsintensität wird berechnet aus der Übergangswahrscheinlichkeit mit der Ableitung des Dipolmomentes μ' unabhängig vom Relativabstand r . Das berechnete Spektrum wird stark beeinflusst von der Feldabhängigkeit der ungekoppelten Frequenzen $\bar{\nu}(E_{\parallel})$ und ebenfalls von den intramolekularen Kopplungstermen, schwächer jedoch vom intermolekularen Kopplungspotential. Für OH-Bindungen im Wasser stammt die Frequenzabhängigkeit $\bar{\nu}(E_{\parallel})$ aus [93].

Die Funktion ist derart konstruiert, daß sie zwischen den Bindungsfrequenzen gasförmigen Wassers und den experimentell bestimmten Frequenzen des Wasserstoffbrücken gebundenen OH in zyklischen Wasserclustern $(H_2O)_n$, $n = 1, \dots, 5$ interpoliert.

In der numerischen Ausgabe der Spektren liegen die Beiträge der Intensitäten einzelner OH-Bindungen zu einer Mode im Intervall $[0, 1]$. Bei der Durchsicht der Spektren hat sich ein Schwellenwert von 0,3 als sinnvoll erwiesen, oberhalb dessen eine OH-Bindung als zu einer Mode zugehörig betrachtet wird. Somit beschränkt sich die Markierung der an einer Mode beteiligten OH-Bindungen auf solche, die mit wesentlichen Beiträgen vertreten sind. Der gewählte Schwellenwert erscheint dabei als bester Kompromiß, um auch aus einer größeren Anzahl zu einer Mode beitragender OH-Bindungen diejenigen herausfinden zu können, die sich in einer ausgezeichneten geometrischen Umgebung befinden (z.B. Ecken einer Struktur oder interne Moleküle von Käfigen). Zu den aus dieser Vorgehensweise resultierenden Schwierigkeiten ist weiter unten in 3.4.1 Stellung zu nehmen.

Weiterhin ist zu bemerken, daß anhand der rein numerischen Ausgabe mehr Maxima aufzulösen sind, als es eine graphische Darstellung mit endlicher Linienbreite vermag. Beträgt der Abstand zweier Intensitätsmaxima deutlich weniger als zwei Wellenzahlen, werden diese im folgenden als eng benachbart bezeichnet und sind graphisch praktisch nicht auflösbar. Dies soll durch die Angabe auch von mehr als zwei Dezimalstellen unterstrichen werden. Ohne daß auf diese Weise eine Präzision vorgespiegelt werden soll, die das Experiment wohl kaum zu leisten vermag, ist in den entsprechenden Situationen auf so viele Nachkommastellen gerundet, wie zu einer Unterscheidung an der letzten Stelle notwendig. Im Experiment ist von Linienbreiten im Bereich zwischen $10 - 25 \text{ cm}^{-1}$ auszugehen [93]. Die Breite der Lorentzprofile für die Rechnungen betrug 2 Wellenzahlen.

3.3 Beziehungen zwischen Maxima der Infrarotspektren und den beteiligten OH-Bindungen

3.3.1 Kubenstapel

n	DAA	DDAA homodrome 4er Ringe	DDAA Längskanten
	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$
8	2971,91...3001,62	—	—
12	2993,68...3011,91	3197,37...3331,51	3481,34...3487,10
16	2995,25...3013,77	3221,69...3366,24	3457,12...3506,61
20	2984,53...3012,39	3173,44...3353,71	3450,33...3512,50
24	2984,72...3012,68	3173,26...3335,40	3444,04...3514,30
28	2984,84...3000,96	3173,77...3317,82	3440,73...3515,53
32	2985,09...3001,96	3172,60...3366,07	3438,72...3515,83

n	DDAsym	DDAasym	DAA freie OH-Bindungen
	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$
8	3512,32...3518,03	3541,18...3565,88	3708,34...3709,38
12	3527,41...3529,32	3565,97...3569,49	3705,99...3706,70
16	3531,07...3532,71	3569,73...3571,03	3705,07...3705,72
20	3525,90...3532,98	3561,80...3571,30	3704,31...3705,19
24	3526,40...3533,73	3562,42...3571,89	3704,09...3704,94
28	3526,70...3527,43	3562,85...3565,95	3703,96...3704,60
32	3526,86...3528,62	3563,03...3567,95	3703,89...3704,59

Tabelle 3.1: Zuordnung von Maxima des Infrarotspektrums zu Molekülen bestimmter Donator-/Akzeptorkonfiguration in Kubenstapeln.

Die Infrarotstreckschwingungsspektren der Kubenstapel weisen durchweg sechs voneinander abgrenzbarer Gruppen von Maxima auf, die sich nicht überlappen (Tab. 3.1). Es lassen sich die Spektralbereiche für die OH-Bindungen der Wassermoleküle eingeteilt nach ihrer Donator-/Akzeptorkonfiguration und ihrer groben Lage innerhalb der Clusterstruktur identifizieren. In den Endflächen der Stapel befinden sich in jeweils gegenüberliegenden Ecken DAA-Moleküle, deren eine OH-Bindung längs einer Kante der Endfläche liegt, und deren andere OH-Bindung frei in das Vakuum weist. Die erstgenannten OH-Bindungen bewirken Maxima am roten Ende des Spektrums zwischen $\tilde{\nu} = 2971,91 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3013,77 \text{ cm}^{-1}$. Letztere lassen ihre Signatur stets zwischen $\tilde{\nu} = 3703,89 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3709,38 \text{ cm}^{-1}$ erkennen. Dazwischen, in Richtung zum blauen Ende des Spektrums, schließt sich eine Region zwischen $\tilde{\nu} = 3172,60 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3366,24 \text{ cm}^{-1}$ an, in die die Maxima der Streckschwingungen der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle entlang der Kanten der homodromen Viererringen, die in Längsrichtung der Stapel hintereinander angeordnet sind, fallen. Hier und im zu höheren Wellenzahlen anschließenden Spektralbereich gibt es keine Intensitätsmaxima im Falle des einfachen Kubus, denn er weist die zugrundeliegenden Klassen von Molekülen nicht auf. Zwischen $\tilde{\nu} = 3438,72 \text{ cm}^{-1}$ bis

$\tilde{\nu} = 3515,83 \text{ cm}^{-1}$ sind die Maxima der Streckschwingungen der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle längs der Außenkanten der Stapel gelegen. Es verbleiben noch die DDA-Moleküle. Bei ihnen kann noch zwischen zwei Spektralbereichen unterschieden werden; von $\tilde{\nu} = 3512,32 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3533,73 \text{ cm}^{-1}$ ein Bereich und zwischen $\tilde{\nu} = 3541,18 \text{ cm}^{-1}$ und $3571,89 \text{ cm}^{-1}$ ein zweiter. Während in der erstgenannten Region mit den symmetrischen Streckschwingungen korrespondierende Maxima enthalten sind, finden sich in der zweiten ausschließlich solche, die den antisymmetrischen Streckschwingungen geschuldet sind. Die Trennung zwischen den symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingungsmoden des kubischen Oktamers wie sie in [93] mit etwa $\tilde{\nu} = 3550 \text{ cm}^{-1}$ angegeben wird, trifft hier gerade für das Oktamer nur in etwa zu, bleibt aber auch bei größeren stapelartigen Anordnungen von Kuben erhalten. Zu vermuten ist, daß das in [93] verwendete EMP-Potential beim Oktamer vom TTM2-F-Resultat abweichende Bindungslängen und -winkel liefert. Bei größeren Kubenstapeln könnte diese Diskrepanz kleiner werden.

Im Vergleich der Spektren aller Kubenstapel untereinander fällt auf, daß mit Ausnahme des einzelnen Kubus die sechs zuvor beschriebenen Spektralbereiche auch größenübergreifend keine Überschneidungen aufweisen. Der Bereich der DDA-Maxima mit den enthaltenen symmetrischen Streckschwingungen des Kubus reicht in den der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle längs der Außenkanten aller Stapel ab einschließlich 20 Moleküle. Mit wachsender Größe der Stapel verschiebt sich das Gewicht der verschiedenen Donator-/Akzeptorkonfigurationen der Moleküle in der Struktur. Die Anzahl der Endflächen und mit ihr die der Ecken bleibt konstant, während sich die Zahl der homodromen Viererringe und der sie untereinander verbindenden Außenkanten zunimmt. Alle gezeigten Strukturen lassen sich nicht nur als Kubenstapel, sondern auch sogar als aus homodromen Viererringen gebildete Stapel auffassen. Diese elementare Sichtweise erlaubt es, zusätzlich nach der Orientierung der Ringe zu unterscheiden, um dies als weitere Quelle zur Erklärung der Gestalt der Spektren zu verwenden.

Die Lage der Maxima der OH-Bindungen der DAA-Moleküle sowohl am roten als auch am blauen Ende der Spektren erweist sich als überaus stabil gegenüber Änderungen der Größe des Kubenstapels, und beide Maximagruppen bleiben deutlich von den anderen trennbar, wenngleich die Intensitäten um 3000 Wellenzahlen mit zunehmender Größe des Stapels geringer werden und die Maxima im zentralen Bereich der Spektren die Führungsrolle übernehmen. Zu bemerken ist der Einfluß der Orientierungen zwischen den Viererringen der Endflächen und den jeweils benachbarten Ringen. Sind die Orientierungen identisch, weisen die Spektren nur ein Maximum am roten Rand des Spektrums auf, gibt es wie im Falle von 20 und 24 Molekülen eine Endfläche mit gegensinnig orientiertem Nachbarn, so werden zwei Maxima sichtbar. Ebenso nimmt die Intensität der Maxima der OH-Bindungen der DDA-Moleküle mit zunehmender Größe des Kubenstapels ab, und bei 20 sowie 24 Molekülen lassen sich zwei benachbarte Maxima ausmachen, was als Folge der Orientierung der benachbarten Ringe gedeutet werden kann. In der Mitte der Spektren finden sich ab $n = 12$ die Maxima der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle. Interessanterweise treten mit zunehmender Anzahl von in den Stapeln enthaltenen Molekülen zwar insgesamt mehr Maxima auf, jedoch bleibt die Anzahl solcher von signifikanter Größe gering und im Falle der OH-Bindungen längs der Außenkanten auf nur ein Maximum beschränkt. Aber auch die OH-Bindungen in den mittleren homodromen Viererringen bewirken nicht mehr als zwei herausragende Maxima. Für $n = 12$ und $n = 28$ existiert auch hier lediglich eines. Welche OH-Bindungen im Detail zu den verschiedenen Maxima beitragen, ob es bestimmte Gruppierungen, die an einer Mode beteiligt sind, gibt und inwiefern die Orientierung homodromer Ringe einen Einfluß ausübt, soll eine anschließende detaillierte Untersuchung der signifikanten Maxima

beantworten.

1 Kubus

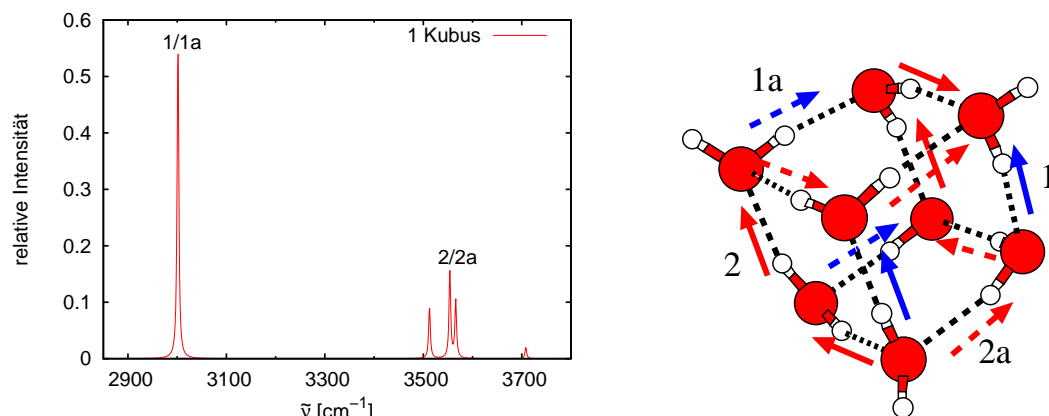


Abbildung 3.1: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des Kubus.

Die Flächen des Kubus sind nicht alle gleichartig. Zwei gegenüberliegende Flächen sind als homodrome Viererringe mit identischer Orientierung ausgebildet. Im Gegensatz werden die anderen Flächen von Viererringen gebildet, in deren einer Ecke jeweils ein DDA-Molekül sitzt, dessen beide Wasserstoffatome Teil derselben Fläche sind.

Am roten Rand des Spektrums (Abb. 3.1) finden sich für $n = 8$ zwei eng benachbarte Maxima bei $\tilde{\nu} = 3001,59 \text{ cm}^{-1}$ (1) und $\tilde{\nu} = 3001,62 \text{ cm}^{-1}$ (1a). Sie stammen von den parallelen Eigenschwingungen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle gegenüberliegender Seiten der beiden von den homodromen Viererringen gebildeten Flächen des Kubus. Ein zweites Paar eng benachbarter Maxima bei $\tilde{\nu} = 3553,94 \text{ cm}^{-1}$ (2) und $\tilde{\nu} = 3553,96 \text{ cm}^{-1}$ (2a) wird verursacht durch die antisymmetrischen Streckschwingungen der vier DDA-Moleküle. Es besteht noch folgender Zusammenhang: Die beiden DDA-Moleküle mit dem Maximum bei $\tilde{\nu} = 3553,94 \text{ cm}^{-1}$ sind dieselben, die auch das Maximum bei $\tilde{\nu} = 3001,59 \text{ cm}^{-1}$ bewirken, d.h. innerhalb der engbenachbarten Maxima stets das mit kleinerer Wellenzahl.

Beim Kubus sind die OH-Bindungen durchweg Teil zweier benachbarter Viererringe. Die für die Maxima (1/1a) ursächlichen OH-Bindungen sind jeweils Teil eines homodromen Viererrings, während der zweite Viererring, dessen Bestandteil jede dieser OH-Bindungen ist, nichthomodrom ist, d.h. alle vier OH-Bindungen befinden sich in sehr ähnlicher Umgebung. Verantwortlich für die Aufspaltung kann damit nur die Abweichung des Kubus von der perfekten Geometrie sein. Allerdings sind die Abweichungen sehr klein und befinden sich in der Größenordnung von 10^{-4} \AA (vgl. 2.2 S. 75), weshalb auch die Aufspaltung mit $\Delta\tilde{\nu} = 0,03 \text{ cm}^{-1}$ extrem gering ausfällt. Analog ist die Situation der Maxima (2) und (2a): Von den vier OH-Bindungen, die zu jedem Maximum beitragen, verlaufen je zwei entlang gegenüberliegende Seiten eines homodromen Viererrings, wobei der jeweils zweite Viererring, dessen Teil sie sind, nichthomodrom ist. Die anderen OH-Bindungen, die zu diesen Maxima beitragen sind jeweils Bestandteil zweier nichthomodromer Viererringe. Die Aufspaltung zwischen den Intensitätsmaxima beruht hier auch auf den Abwei-

chungen vom perfekten Kubus, weshalb es sich lediglich um $\Delta\tilde{\nu} = 0,02\text{ cm}^{-1}$ handelt. Auch bei den den größeren Kubenstapeln und den anderen in diesem Kapitel besprochenen Strukturen können derart kleine Abweichungen auftreten, was sich dann ebenfalls in einer extrem geringen Aufspaltung ausdrückt. Anderenfalls ist davon auszugehen, daß deutlichere Abweichungen von der Symmetrie eine stärkere Aufspaltung von Intensitätsmaxima bewirken können. Im konkreten Fall wird dann ersichtlich, welcher Symmetriebruch welche Aufspaltung bewirkt. Entscheidend für die Lage von Intensitätsmaxima und deren Aufspaltung ist die Umgebung der beteiligten OH-Bindungen. Dies meint die Konstellation besagter OH-Bindungen und der sie umgebenden OH-Bindungen. In erster Näherung kann angenommen werden, daß höchstens noch übernächste Nachbarbindungen (z.B. im Viererring längs der Flächendiagonalen gegenüberliegend) entscheidend beitragen. Das beinhaltet einerseits die Donator-/Akzeptorkonfiguration des Moleküls, zu dem die OH-Bindung gehört sowie die Donator-/Akzeptorkonfiguration des Moleküls, zu dem über diese OH-Bindung eine Wasserstoffbrücke besteht und auch die Homodromiesituation der Ringe, entlang deren gemeinsamer Kanten die OH-Bindung verläuft. Offen bleibt einstweilen, wie die Aufspaltung von diesen Rahmenbedingungen abhängt. Das Beispiel des Kubus zeigt jedoch, daß selbst kleinste Abweichungen der Distanz zweier durch eine Wasserstoffbrücke verbundenen Sauerstoffatome eine wenn auch sehr kleine Aufspaltung begründen.

2 Kuben

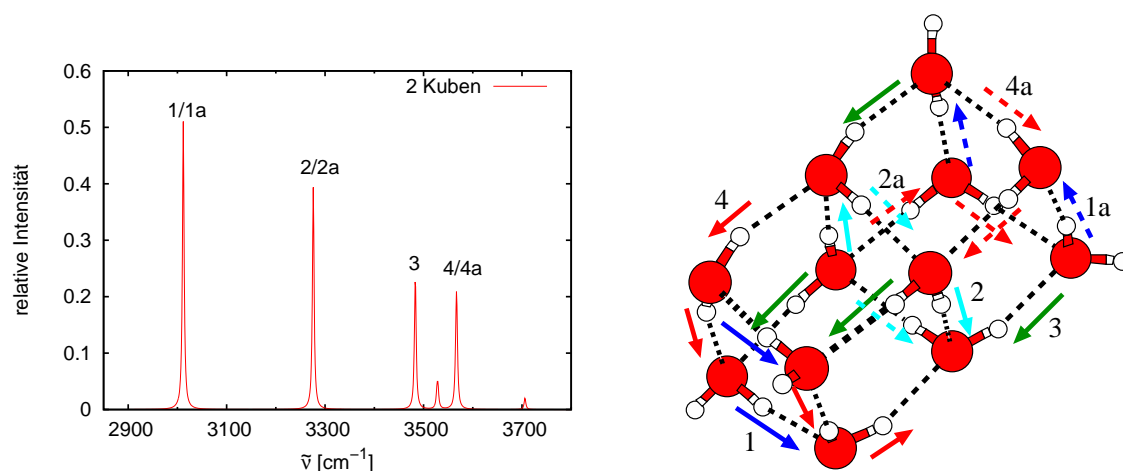


Abbildung 3.2: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des Kubenstapels aus 12 Molekülen.

Die nächstgrößere Struktur besteht aus 12 Molekülen angeordnet in zwei flächenverknüpften Kuben. Dabei erfolgt die Verknüpfung über eine Fläche, die von einem homodromen Viererring gebildet wird. Mit wachsender Anzahl von Kuben bleibt dieses Prinzip bestehen. Unter diesem Aspekt ist die Auffassung eines Kubenstapels als Stapel von homodromen Viererringen legitimiert. Die Orientierung der OH-Bindungen in den homodromen Viererringen alterniert in Längsrichtung des Stapels.

Am roten Rand des Spektrums (Abb. 3.2) befinden sich wieder zwei eng benachbarte Maxima

bei $\tilde{\nu} = 3011,89 \text{ cm}^{-1}$ (1) und $\tilde{\nu} = 3011,91 \text{ cm}^{-1}$ (1a). Deren Verursacher sind die phasengleichen Streckschwingungen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle gegenüberliegender Seiten der beiden von den homodromen Viererringen gebildeten Endflächen des Kubenstapels. Bei $\tilde{\nu} = 3276,00 \text{ cm}^{-1}$ (2) und $\tilde{\nu} = 3276,09 \text{ cm}^{-1}$ (2a) schließen sich weitere zwei eng benachbarte Maxima an. Die Streckschwingungen der OH-Bindungen des beiden Kuben gemeinsamen Viererringes sind hier involviert. Jeweils die Bindungen gegenüberliegender Seiten des Viererringes schwingen phasengleich. Ein einzelnes Maximum bei $\tilde{\nu} = 3483,44 \text{ cm}^{-1}$ (3) ist begründet durch gleichphasige Streckschwingungen der OH-Bindungen längs der Kanten der Mantelfläche des Kubenstapels. Schließlich ist bei $\tilde{\nu} = 3567,46 \text{ cm}^{-1}$ (4) und $\tilde{\nu} = 3567,51 \text{ cm}^{-1}$ (4a) ein Maximum gelegen, das auf die antisymmetrischen Streckschwingungen der OH-Bindungen der vier DDA-Moleküle der Struktur zurückzuführen ist. Erneut gilt auch hier, daß diejenigen Moleküle, die zum Maximum bei kleinerer Wellenzahl gehören identisch sind, deren anderen OH-Bindungen an dem Maximum bei $\tilde{\nu} = 3011,89 \text{ cm}^{-1}$ beteiligt sind.

Die OH-Bindungen sind je nach Lage Teil zweier oder dreier Viererringe. Dabei gibt es sowohl homodrome Viererringe als auch solche, in denen die OH-Bindungen ein nichthomodromes Muster bilden. Folglich kann sich die Nachbarschaft von einer OH-Bindungen auch aus diesem Grunde unterscheiden.

Ein wiederkehrendes Strukturmerkmal der Kubenstapel stellen die beiden Endflächen dar. Ihre Anzahl bleibt mit wachsender Anzahl von Kuben trivialerweise konstant, lediglich ihr Abstand voneinander ändert sich. Die beiden Maximagruppen, die einerseits den OH-Bindungen der DAA-Moleküle in den Endflächen sowie den antisymmetrischen Streckschwingungen der OH-Bindungen der DDA-Moleküle in den Ecken der Endflächen entspringen, bleiben bei der Verlängerung des Stapels auf 2 Kuben im Spektrum existent. Neben ihnen treten zwei weitere Intensitätsmaxima auf, die direkt mit der Existenz der Viererringen zusammenhängen, die sich in Längsrichtung des Stapels zwischen den Endflächen befinden. Diese Maxima sind ab $n = 12$ ebenfalls fester Bestandteil der Spektren. Als einziges Maximum ist das, welches auf die Oszillationen der OH-Bindungen entlang der Längskanten des Stapels zurückgeht (3) ein einzelnes, die drei anderen sind eng benachbarte Maximumpaaare.

Der Stapel aus zwei Kuben präsentiert sich ähnlich wie der Kubus: Die OH-Bindungen des Maximumpaaars (1/1a) verlaufen jeweils entlang gegenüberliegender Seiten der homodromen Viererringe in den Endflächen und gehören jeweils einem weiteren homodromen Viererring an. Die Aufspaltung des Maximums ist mit $\Delta\tilde{\nu} = 0,02 \text{ cm}^{-1}$ sehr klein. Beim Paar (2/2a) bilden die OH-Bindungen, die gemeinsam zu einem Maximum gehören, gegenüberliegende Seiten des mittleren homodromen Viererringes. Dann ist jede OH-Bindung noch Teil sowohl eines homodromen wie eines nichthomodromen Viererringes der Mantelfläche des Stapels. Zwar ist die Aufspaltung dieses Maximums mit $\Delta\tilde{\nu} = 0,09 \text{ cm}^{-1}$ ebenfalls nur gering, doch kommt neben kleiner Differenzen in den OO-Abständen hinzu, daß die Phasenlage der beteiligten Oszillatoren sich von (2) zu (2a) unterscheidet. Schließlich ist auch die Umgebung der OH-Bindungen des Maximumpaaars (4/4a) sehr ähnlich: Die OH-Bindungen, die paarweise gegenüberliegende Seiten der homodromen Viererringe in den Endflächen bilden, sind auch noch Teil von nichthomodromen Viererringen. Es verbleiben noch die korrespondierenden OH-Bindungen dieser antisymmetrischen Streckschwingungsmoden, die ebenfalls jede zu einem homodromen und einem nichthomodromen Viererring gehören. Für die Aufspaltung dieses Intensitätsmaximums von $\Delta\tilde{\nu} = 0,05 \text{ cm}^{-1}$ ist weder eine unterschiedliche Phasenlage noch eine abweichende Homodromiesituation erkennbar.

3 Kuben

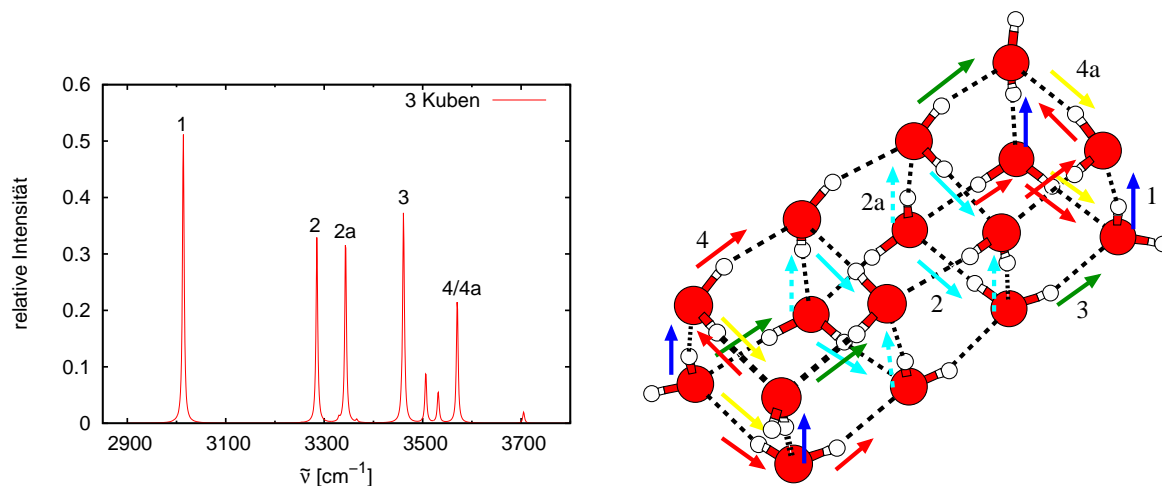


Abbildung 3.3: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des Kubenstapels aus 16 Molekülen.

Es folgt mit 16 Molekülen eine Struktur aus drei hintereinander durch Flächenverknüpfung verbundenen Kuben. Auch hier alterniert die Orientierung der OH-Bindungen in den homodromen Viererringen von einem Ende der Struktur zum anderen.

Ein einzelnes Maximum (Abb. 3.3) bei $\tilde{\nu} = 3013,77 \text{ cm}^{-1}$ (1) resultiert aus den phasengleichen Streckschwingungen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle gegenüberliegender Seiten der beiden von den homodromen Viererringen gebildeten Endflächen des Kubenstapels. Das nächste Maximum tritt bei $\tilde{\nu} = 3285,20 \text{ cm}^{-1}$ (2) auf. Es resultiert aus den phasengleichen Streckschwingungen der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle der beiden mittleren Viererringe. Beteiligt sind die OH-Bindungen der gegenüberliegenden Seiten eines Viererringes und die korrespondierenden OH-Bindungen des anderen Viererrings. Bei $\tilde{\nu} = 3343,47 \text{ cm}^{-1}$ (2a) befindet sich ein weiteres Maximum. Hier sind die OH-Bindungen längs der anderen vier Kanten der mittleren Viererringe beteiligt; die Streckschwingungen erfolgen gleichphasig. Phasengleiche Streckschwingungen längs der Außenkanten des Kubenstapels erzeugen ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3461,16 \text{ cm}^{-1}$ (3). Schließlich befinden sich im Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 3531,07 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3571,03 \text{ cm}^{-1}$ mehrere Maxima, an denen Streckschwingungen der OH-Bindungen der vier DDA-Moleküle aus den Endflächen des Kubenstapels beteiligt sind. Sowohl symmetrische als auch antisymmetrische Streckschwingungen treten dabei auf. Deutlich sind zwei eng beieinanderliegende Maxima bei $\tilde{\nu} = 3570,31 \text{ cm}^{-1}$ (4) und $\tilde{\nu} = 3570,41 \text{ cm}^{-1}$ (4a). Ersteres resultiert aus den antisymmetrischen Streckschwingungen. Das zweite Maximum wird verursacht durch die gleichphasigen Streckschwingungen der OH-Bindungen der DDA-Moleküle ausschließlich längs gegenüberliegender Kanten der Endflächen der Struktur.

Der Übergang zum Stapel aus drei Kuben ändert am globalen Aussehen des Spektrums nichts, jedoch kommt es zu einer deutlichen Aufspaltung zwischen den Maxima (2) und (2a). Dies lässt sich an der Umgebung der jeweils an einer der beiden Moden beteiligten OH-Bindungen festmachen. Alle an (2/2a) beteiligten OH-Bindungen sind zunächst Teil der beiden mittleren homodromen Viererringe des Stapels. Dann gehört jede OH-Bindung des Maximums (2) noch zu jeweils einem

homodromen Viererring der Mantelfläche und einem nichthomodromen Viererring, der ebenfalls Teil der Mantelfläche des Stapels ist. Bei den OH-Bindungen des Maximums (2a) ist diese Situation genau umgekehrt, der mittlere Ring der Mantelfläche, zu dem jede gehört ist nichthomodrom, und der weitere, entlang dessen Kante sie verlaufen, ist nichthomodrom. Die zu beobachtende Aufspaltung von $\Delta\tilde{\nu} = 58,27 \text{ cm}^{-1}$ ist die Folge dieser unterschiedlichen Umgebungen. Als Gegenbeispiel ist das Maximum (4/4a) anzuführen. Die Phasenlage der OH-Bindungen, die entlang gegenüberliegender Außenkanten in den homodromen endständigen Viererringen verlaufen unterscheiden sich voneinander, doch ist die Aufspaltung mit $\Delta\tilde{\nu} = 0,10 \text{ cm}^{-1}$ nur gering. Mithin können auch unterschiedliche Konstellationen zu fast demselben Ergebnis führen.

4 Kuben

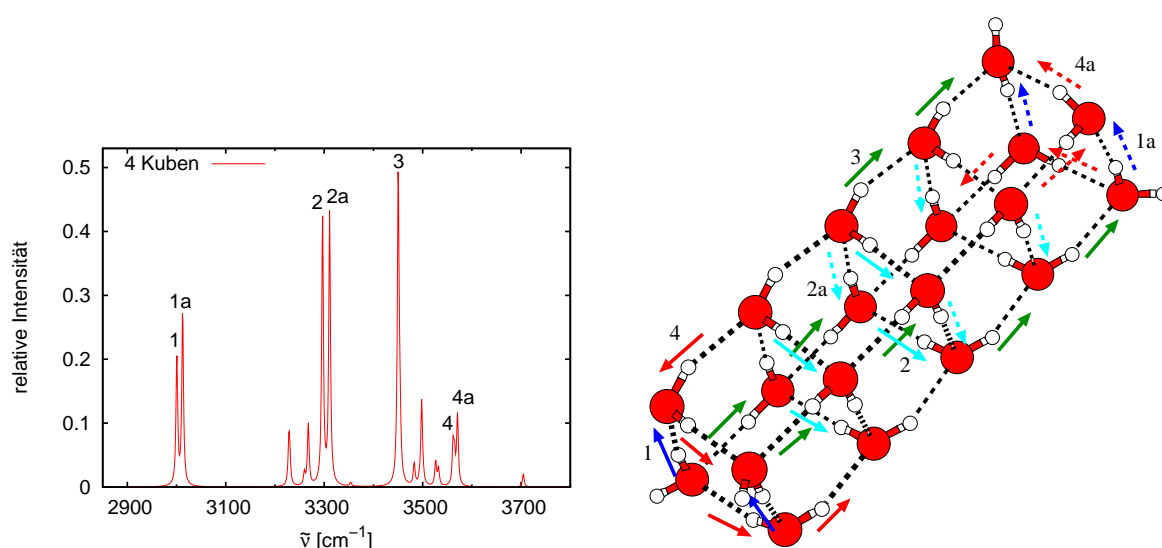


Abbildung 3.4: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des Kubenstapels aus 20 Molekülen.

Die Erweiterung um einen Kubus führt zu einem Kubenstapel aus 20 Molekülen. Die homodromen Viererringe sind hier nicht alternierend orientiert. Vielmehr sind vier identisch orientiert, und der fünfte an einem Ende der Struktur hat eine gegenläufige Orientierung. Alle zuvor beschriebenen Spektren sind solche, deren zugrundeliegende Clusterstruktur das jeweilige globale Minimum markiert. Da die globalen Minima jenseits von $n = 16$ keine Kubenstapel sind, kann es sich bei Kubenstapeln mit 20 und mehr Molekülen nur um lokale Minima handeln. Ob mit den gefundenen Strukturen zumindest auf der Ebene der Orientierung der Moleküle globale Minima vorliegen, ist nicht zu entscheiden. Die kleineren Strukturen legen für die homodromen Viererringe innerhalb des Stapels alternierende Orientierungen nahe. Das Bild bei den größeren Stapeln ist uneinheitlich und reicht von durchgängig gleicher Orientierung beim 28er Stapel über einen einzelnen gegensinnig orientierten Viererring beim 20er Stapel zu 6 aufeinanderfolgenden identisch orientierten Viererringen gefolgt von zwei dazu gegensinnig orientierten Viererringen beim 32er Stapel.

Am roten Ende des Spektrums (Abb. 3.4) finden sich zwei Maxima bei $\tilde{\nu} = 3000,68 \text{ cm}^{-1}$ (1)

und $\tilde{\nu} = 3012,39 \text{ cm}^{-1}$ (1a). Sie stammen von den phasengleichen Streckschwingungen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle gegenüberliegender Seiten der beiden von den homodromen Viererringen gebildeten Endflächen des Kubenstapels. Das Maximum bei größerer Wellenzahl ist den OH-Bindungen der Endfläche zuzuordnen, deren benachbarter Viererring gegenläufig orientiert ist, während das Maximum bei kleinerer Wellenzahl den OH-Bindungen der Endfläche entspringt, deren benachbarter Viererring dieselbe Orientierung aufweist. Bei $\tilde{\nu} = 3296,73 \text{ cm}^{-1}$ (2) sowie $\tilde{\nu} = 3311,06 \text{ cm}^{-1}$ (2a) befinden sich zwei Maxima, die von den gleichphasigen Streckschwingungen der OH-Bindungen gegenüberliegender Kanten der mittleren Viererringe verursacht werden. Beteiligt sind jeweils nur zwei benachbarte Viererringe von den dreien. Schließlich befindet sich ein weiteres Maximum bei $\tilde{\nu} = 3450,33 \text{ cm}^{-1}$ (3). An seiner Entstehung sind die OH-Bindungen entlang der Längskanten des Kubenstapels beteiligt. Der Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 3525,90 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3571,30 \text{ cm}^{-1}$ enthält Maxima deren, Ursache in den Streckschwingungen der OH-Bindungen der DDA-Moleküle an den Endflächen des Stapels gegeben ist. Bis einschließlich $\tilde{\nu} = 3532,98 \text{ cm}^{-1}$ sind dies ausschließlich symmetrische, jenseits davon ausschließlich antisymmetrische Streckschwingungen. An den Maxima bei $3561,80 \text{ cm}^{-1}$ (4) und $3570,66 \text{ cm}^{-1}$ (4a) sind jeweils die vier OH-Bindungen beider DDA-Moleküle einer Endfläche beteiligt, und auch hier korrespondieren die Moleküle, des Maximums bei kleinerer Wellenzahl mit denen bei $\tilde{\nu} = 3000,68 \text{ cm}^{-1}$. Allerdings sind die Maxima deutlich auflösbar im Gegensatz zur eng benachbarten Situation bei $n = 8, 12$.

Eine andere Situation der Aufspaltung zwischen den Maxima findet sich beim Stapel aus 4 Kuben. Bis auf das solitäre Maximum (3) sind die anderen jeweils Maximumpaaare. Ferner ist hier die Intensität des Maximums (3) größer als die der beiden Maxima (2/2a) wohl wegen der Aufspaltung um $\Delta\tilde{\nu} = 14,33 \text{ cm}^{-1}$ der letzteren. Die den Maxima (2/2a) zugrundeliegenden OH-Bindungen unterscheiden sich in ihrer Homodromiesituation, obwohl die mittleren Viererringe, zu denen diese Bindungen gehören, alle homodrom und auch gleichartig orientiert sind, findet sich in den Viererringen der Mantelfläche ein Unterschied. Alle diese Viererringe, mit denen die OH-Bindungen des Maximums (2) in Verbindung stehen, sind nichthomodrom, bei den OH-Bindungen, die für das Maximum (2a) verantwortlich sind gibt es auch zwei homodrome Viererringe. Bezüglich der Maxima (1/1a) und (4/4a) mit Aufspaltungen von $\Delta\tilde{\nu} = 11,71 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\tilde{\nu} = 8,86 \text{ cm}^{-1}$ sei die Homodromiesituation der beiden Kuben am Ende des Stapels betrachtet. Der Kubus, dessen OH-Bindungen die Maxima (1) und (4) bewirken, besitzt nur zwei homodrome Viererringe, nämlich den, der die Endfläche des Stapels bildet und den, der ihn mit dem nächsten Kubus verbindet. Anders ist die Situation am anderen Ende des Stapels, wo jener Kubus noch zwei homodrome Viererringe aufweist, die zur Mantelfläche des Stapels gehören. Die OH-Bindungen befinden sich in der Tat in unterschiedlichen Umgebungen. Im Vergleich zu den zuvor betrachteten Aufspaltung der Maxima kann die hier vorliegende als moderat bezeichnet werden.

5 Kuben

Erneutes Anfügen eines Kubus ergibt einen Kubenstapel mit 24 Molekülen. In der vorliegenden Struktur sind alle homodromen Viererringe gleichartig orientiert bis auf denjenigen, der eine der beiden Endflächen bildet.

Zwei Maxima am roten Ende des Spektrums (Abb. 3.5) liegen benachbart. Zunächst eines bei $\tilde{\nu} = 3000,82 \text{ cm}^{-1}$ (1), dessen verursachende OH-Bindungen von DAA-Molekülen gegenüberliegende Kanten derjenigen Endfläche sind, deren Orientierung gleichsinnig zu dem benachbarten

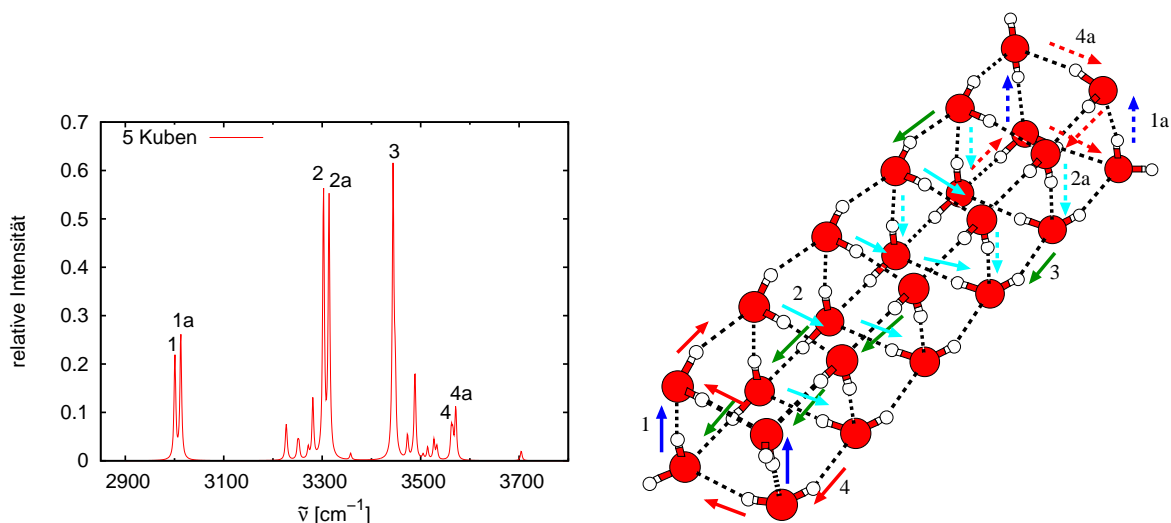


Abbildung 3.5: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des Kubenstapels aus 24 Molekülen.

Viererring ist. Daneben befindet sich ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3012,68 \text{ cm}^{-1}$ (1a). Ihm liegen die OH-Bindungen von DAA-Molekülen längs der entsprechenden Kanten der anderen Endfläche zugrunde. In beiden Fällen sind die Schwingungen gleichphasig. Ein nächstes Paar von Maxima ist bei $\tilde{\nu} = 3302,73 \text{ cm}^{-1}$ (2) und $\tilde{\nu} = 3313,90 \text{ cm}^{-1}$ (2a) gelegen. In beiden Fällen sind ausschließlich OH-Bindungen beteiligt, die längs gegenüberliegender Kanten der homodromen Viererringe in der Mitte des Kubenstapels gelegen sind; die Schwingungen erfolgen phasengleich. Während zum Maximum bei $\tilde{\nu} = 3302,73 \text{ cm}^{-1}$ gleich sechs OH-Bindungen in benachbarten Viererringen beitragen, sind es beim an zweiter Stelle genannten Maximum nur vier. Es existieren zwar auch Beiträge der entsprechenden OH-Bindungen des nächsten benachbarten Viererringes, doch liegen sie unterhalb der Schranke, oberhalb derer die Beiträge berücksichtigt werden. Schließlich existiert ein weiteres Maximum bei $\tilde{\nu} = 3444,04 \text{ cm}^{-1}$ (3). Hier gehen die Beiträge der OH-Bindungen längs der Außenkanten des Kubenstapels ein, wobei nicht alle beteiligt sind. Maxima der antisymmetrischen Streckschwingungen der in den Ecken des Stapels gelegenen DDA-Moleküle befinden sich bei $\tilde{\nu} = 3562,42 \text{ cm}^{-1}$ (4) für diejenigen aus der Endfläche, deren Orientierung den vier innenliegenden Viererringen entspricht und bei $\tilde{\nu} = 3571,11 \text{ cm}^{-1}$ (4a) für diejenigen, die der anderen Endfläche angehören.

Im Vergleich zu den Spektren der kleineren Kubenstapel sind die Veränderungen nur marginal. Einzig die Intensität des Maximumpaares (1/1a) bleibt deutlich hinter der der anderen Maxima zurück. Als Ursache ist anzunehmen, daß die Zahl der zu diesem Maximumpaar beitragenden OH-Bindungen bei wachsender Stapelgröße konstant bleibt, da sich die Zahl der Endflächen nicht ändert. Die Homodromiesituation in den beiden Kuben am Ende des Stapels entspricht der des kleineren Stapels aus 4 Kuben, was erneut für die moderate Aufspaltung zwischen den Maxima (1/1a) von $\Delta\tilde{\nu} = 11,86 \text{ cm}^{-1}$ und zwischen (4/4a) von $\Delta\tilde{\nu} = 8,69 \text{ cm}^{-1}$ sorgt. Bei den Maxima (2/2a) mit einer Aufspaltung von $\Delta\tilde{\nu} = 11,17 \text{ cm}^{-1}$ sind die OH-Bindungen paarweise längs einander gegenüberliegender Seiten der homodromen in Längsrichtung hintereinander angeordneten Viererringe angeordnet. Die OH-Bindungen, die das Maximum (2) bewirken sind

zusätzlich ausnahmslos Teil nichthomodromer Viererringe. Anders ist dies bei den Bindungen, auf deren Oszillationen das Maximum (2a) basiert, denn ein Paar gehört zusätzlich zu nichthomodromen und das andere zu homodromen Viererringen. Mithin unterscheiden sich auch hier die Umgebungen der OH-Bindungen der beiden Gruppen voneinander und auch die Anzahl der Oszillatoren ist verschieden. Das Resultat ist die moderate Aufspaltung der korrespondierenden Intensitätsmaxima.

6 Kuben

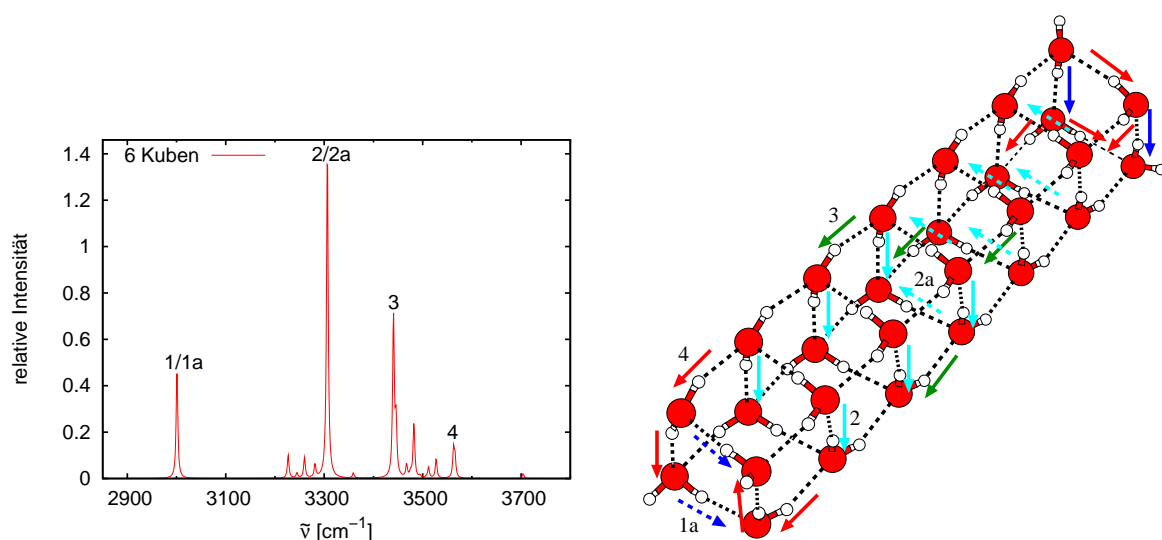


Abbildung 3.6: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des Kubenstapels aus 28 Molekülen.

Der Kubenstapel aus 28 Molekülen setzt das bisherige Schema fort. Es finden sich zwei extrem dicht beieinander liegende Maxima bei $\tilde{\nu} = 3000,95 \text{ cm}^{-1}$ (1) und $\tilde{\nu} = 3000,96 \text{ cm}^{-1}$ (1a) (Abb. 3.6). Es handelt sich dabei um die gleichphasigen Streckschwingungen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs gegenüberliegender Seiten in den beiden Endflächen. In der vorliegenden Struktur sind alle homodromen Viererringe gleichartig orientiert, d.h. die soeben besprochenen Oszillatoren finden identische Umgebungen vor im Gegensatz zu den Kubenstapeln, in denen ein zur Endfläche benachbarter Viererring entgegengesetzt orientiert ist. Mithin fallen hier beide Maxima praktisch zusammen. Das nächste Maximumpaar bei $\tilde{\nu} = 3306,489 \text{ cm}^{-1}$ (2) und $\tilde{\nu} = 3306,493 \text{ cm}^{-1}$ (2a) ist seinem Charakter nach ebenfalls ein eng benachbartes. Ihm liegen die phasengleichen Streckschwingungen der OH-Bindungen gegenüberliegender Seiten der homodromen Viererringe in der Mitte des Stapels zugrunde. Es sind jeweils sechs Oszillatoren beteiligt, die sich in drei benachbarten Viererringen befinden. Das Maximum bei $\tilde{\nu} = 3440,73 \text{ cm}^{-1}$ (3) rekrutiert seine Beiträge aus den Streckschwingungen der OH-Bindungen längs der Außenkanten des Kubenstapels. Ein weiteres eng benachbartes Maximumpaar desselben Ursprungs liegt bei $\tilde{\nu} = 3445,931 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3445,932 \text{ cm}^{-1}$. Im Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 3526,70 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3565,95 \text{ cm}^{-1}$ liegen Maxima, die von symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingungen der OH-Bindungen der DDA-Moleküle in den Ecken des Stapels herrühren. Die größten

sind dabei ein eng benachbartes Paar bei $\tilde{\nu} = 3562,848 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3562,849 \text{ cm}^{-1}$ sowie ein einzelnes Maximum bei $\tilde{\nu} = 3565,85 \text{ cm}^{-1}$ (4), die auf antisymmetrische Streckschwingungen aller acht Oszillatoren dieser Klasse zurückgehen.

Das Spektrum des Stapels aus 6 Kuben zeigt nur vier signifikante Maxima, denn während die Maximum (3) und (4) solitär sind, ist die Aufspaltung der Maxima (1/1a) mit $\Delta\tilde{\nu} = 0,01 \text{ cm}^{-1}$ sowie (2/2a) mit $\Delta\tilde{\nu} = 0,004 \text{ cm}^{-1}$ sehr gering. Das spiegelt sich in der Homodromiesituation wieder: die beiden endständigen Kuben weisen jeweils genau zwei homodrome Viererringe auf, nämlich diejenigen, die die Endflächen des Stapels ausmachen, sowie die Flächen, über die sie mit ihren Nachbarkuben verknüpft sind. Überdies ist die Orientierung aller homodromer Viererringe in Längsrichtung identisch, sodaß die im Vergleich zu Differenzen in den OO-Abständen alle größeren Unterscheidungsmerkmale fortfallen, was auch die Größe mit der Aufspaltung konform ist.

7 Kuben

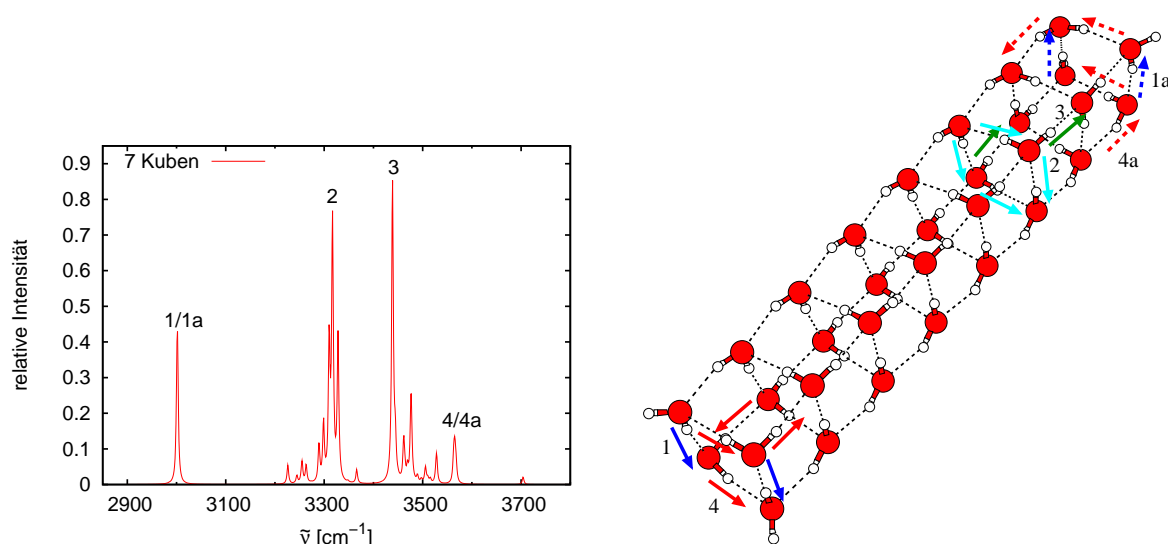


Abbildung 3.7: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des Kubenstapels aus 32 Molekülen.

Insgesamt 32 Moleküle enthält der Stapel aus sieben Kuben. Von den acht vorhandenen homodromen Viererringen sind von einem Ende des Stapels zum anderen sechs gleichartig orientiert; es erfolgt ein Orientierungswechsel, und die verbleibenden beiden Ringe haben dieselbe Orientierung.

Zwei eng benachbarte Maxima befinden sich bei $\tilde{\nu} = 3001,11 \text{ cm}^{-1}$ (1) und $\tilde{\nu} = 3001,96 \text{ cm}^{-1}$ (1a) (Abb. 3.7). Ihre Beiträge erhalten sie von den jeweils gleichphasigen Streckschwingungen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle in den Endflächen des Stapels. Bei $\tilde{\nu} = 3316,83 \text{ cm}^{-1}$ (2) sowie $\tilde{\nu} = 3438,72 \text{ cm}^{-1}$ (3) existieren zwei weitere prominente Maxima. Zu dem bei kleinerer Wellenzahl tragen OH-Bindungen von DDAA-Molekülen längs der vier Kanten eines der homodromen Ringe bei, wogegen die Beiträge des anderen Maximums von den Oszillationen der OH-Bindungen von DDAA-Molekülen entlang der Außenkanten des Kubenstapels herkommen.

Schließlich liegen bei $\tilde{\nu} = 3563,03 \text{ cm}^{-1}$ (4) und $\tilde{\nu} = 3564,73 \text{ cm}^{-1}$ (4a) noch zwei Maxima dicht beieinander. Ihnen liegen die antisymmetrischen Streckschwingungen der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle in den Endflächen zugrunde. Jedes Maximum erhält dabei ausschließlich Beiträge der Moleküle einer Endfläche. Auch hier sind am Maximum bei kleinerer Wellenzahl dieselben Moleküle beteiligt, die auch für das Maximum bei $\tilde{\nu} = 3001,11 \text{ cm}^{-1}$ verantwortlich waren.

Qualitativ ändert sich das Spektrum mit der Hinzunahme eines weiteren Kubus im Hinblick auf die Intensitätsverteilung und die Aufspaltung der vier vorhandenen Maxima. Eine Aufspaltung erfahren die Maxima (1/1a) von $\Delta\tilde{\nu} = 0,85 \text{ cm}^{-1}$ und (4/4a) mit $\Delta\tilde{\nu} = 1,70 \text{ cm}^{-1}$. Der geringe Abstand (4/4a) läßt das Maximum als ganzes alle anderen an Intensität übertreffen. Die Maxima (2) und (3) sind Einzelmaxima. Wiederum sind die Umgebungen der OH-Bindungen, die den Maxima (1/1a) und (4/4a) zugrundeliegen, bezüglich der Homodromiesituation gleich, und auch die Anzahl der Oszillatoren ist gleich. Somit ist keine größere Aufspaltung der Maxima als die vorliegende zu erwarten.

3.3.2 Pentaprismenstapel

n	DAA	DDAA homodrome 5er Ringe	DDAA Längskanten	DDA	DAA freie OH-Bindungen
	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$
10	2940,65...2988,05	—	—	3490,25...3606,80	3704,29...3709,64
15	2945,87...3007,46	3134,78...3290,09	3459,71...3542,77	3494,25...3614,59	3700,64...3706,21
20	2943,65...3008,85	3115,01...3327,01	3441,90...3548,75	3476,79...3610,65	3698,47...3705,76
25	2943,81...3009,43	3108,24...3338,28	3433,49...3545,21	3497,43...3609,75	3697,41...3705,56
30	2940,10...3001,83	3103,35...3352,83	3429,61...3543,94	3491,52...3605,69	3696,89...3705,47
35	2943,79...3010,89	3103,90...3367,12	3425,18...3540,36	3497,51...3609,72	3696,44...3705,72

Tabelle 3.2: Zuordnung von Maxima des Infrarotspektrums zu Molekülen bestimmter Donator-/Akzeptorkonfiguration in Pentaprismenstapeln.

In grober Übersicht lassen in den Spektren der Pentaprismenstapel fünf Gruppen von Maxima unterscheiden (Tab. 3.2). Eine Überschneidung der Spektralbereiche besteht zwischen den Maxima der OH-Bindungen entlang der Kanten der Stapel der DDAA-Moleküle und denen, die ihren Ursprung in den Streckschwingungen der OH-Bindungen der DDA-Moleküle in den Ecken der Endflächen haben. Dies ist bei allen Stapeln mit Ausnahme des einfachen Pentaprismas der Fall, in dem keine Moleküle mit DDAA Konfiguration existieren. Alle anderen Spektralbereiche sind frei von Überschneidungen sowohl bei konstanter Clustergröße als auch über die unterschiedlichen Größen hinweg. Innerhalb der DDA-Moleküle ist eine Unterteilung in Spektralbereiche, in denen symmetrische bzw. antisymmetrische Streckschwingungen an Intensitätsmaxima beteiligt sind, nicht sinnvoll, die entsprechenden Wellenzahlbereiche sind zu sehr vermischt. Beginnend mit den Maxima, die aus den Streckschwingungen der OH-Gruppen der DDA-Moleküle entlang der Kanten der fünfeckigen Endflächen liegen sie zwischen $\tilde{\nu} = 2940,10 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3010,89 \text{ cm}^{-1}$. Die jeweils freien zweiten OH-Bindungen dieser Moleküle hinterlassen ihre spektrale Signatur in Gestalt von Maxima zwischen $\tilde{\nu} = 3696,44 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3706,21 \text{ cm}^{-1}$. Es schließt sich eine Gruppe von Maxima zwischen $\tilde{\nu} = 3103,35 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3367,12 \text{ cm}^{-1}$ an,

die auf die OH-Bindungen längs der Kanten der homodromen Fünferinge der DDAA-Moleküle zurückzuführen sind. Die OH-Bindungen der DDAA-Moleküle längs der Außenkanten des Pentaprismenstapels sind verantwortlich für die Gruppen von Maxima zwischen $\tilde{\nu} = 3425,18 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3548,75 \text{ cm}^{-1}$. Der sich mit diesen Maxima überschneidende Bereich mit den Maxima der aus den Oszillationen der OH-Bindungen der DDA-Moleküle resultierenden Maxima erstreckt sich von $\tilde{\nu} = 3490,25 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3614,59 \text{ cm}^{-1}$. In der numerischen Ausgabe der Simulationssoftware fallen noch je nach Gesamtgröße der Stapel einzelne oder benachbarte Maxima auf, die zu OH-Bindungen von DAA- und DDA Molekülen gehören, wovon erstere bei ungewöhnlich großen Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 3350,93 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3354,44 \text{ cm}^{-1}$ und letztere bei relativ kleinen Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 3352,83 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3378,42 \text{ cm}^{-1}$ für die jeweiligen Repräsentanten ihrer Spezies zu finden sind. Die OH-Bindungen dieser DDA- und DAA-Moleküle verlaufen jeweils entlang der gemeinsamen Kanten der Basisfläche mit den Endflächen. Nur im Falle des 30er Stapels gibt es auch Beiträge einer OH-Bindung in der Basisfläche, die von einem DDAA-Molekül stammt (Tab. 3.3). Das Auftreten des Maximums für den Stapel aus 10 Molekülen wird auch von Sadlej et al. als Ergebnis von berechneten Spektren beschrieben [93] und zwischen $\tilde{\nu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ lokalisiert. Im Experiment konnte dieses Maximum jedoch nicht verifiziert werden.

n	DAA	DDA	DDAA
	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$
10	3358,26	3358,26	—
15	3354,03	3378,42	—
20	3354,44	3375,31	—
25	3353,29	3376,56	—
30	3352,83	3352,83	3352,83
35	3350,93	3376,01	—

Tabelle 3.3: Beiträge von OH-Bindungen in der Basisfläche einzelner Moleküle.

Diese Maxima bleiben in ihrer Position weitgehend unbeeinflusst durch Veränderungen der Größe des Prismenstapels.

Als weitere Maximagruppen, auf deren Lage die Größe des Stapels keinen sichtbaren Einfluß ausübt, sind die am roten und blauen Rand des Spektrums gelegenen von den OH-Bindungen der DAA-Moleküle herrührenden einzustufen. Erstere manifestieren sich in zwei Maxima, solange die zu den Ringen in den Endflächen benachbarten Fünferinge gleichartig orientiert sind. Sobald jedoch auch ein gegensinnig orientierter Nachbar vorhanden ist, löst sich das bei größerer Wellenzahl gelegene Maximum in zwei benachbarte Maxima auf. Diese Aussage gilt von $n = 10$ bis $n = 25$. Bei $n = 35$ löst sich auch das Maximum bei kleinerer Wellenzahl in zwei auf. Eine Erklärung für das Spektrum des 30er Stapels ist auf der Basis der Orientierung einander benachbarter homodromer Ringe nicht gegeben; obwohl beide Fünferinge in den Endflächen jeweils gleichartig orientierte Nachbarn haben, lösen sich beide Maxima in jeweils eine Zweiergruppe auf. Entsprechend des schon bei den Kubenstapeln beobachteten Effektes, daß die mit den Oszillationen der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle sowohl in den Fünferingen des Stapels als auch entlang der Kanten des Stapels verbundenen Intensitätsmaxima mit wachsender Stapelgröße an Anzahl zunehmen, bleiben für die erstgenannte Untergruppe dieser OH-Bindungen durchgängig lediglich zwei Maxima von überragender Größe. Zu der letztgenannten Gruppe findet man zwischen $n = 15$ und $n = 25$ jeweils zwei Maxima signifikanter Größe und darüberhinaus bei $n = 30$

und $n = 35$ nur noch eines. Entgegengesetzt zu den Spektren der Kubenstapel tritt bei denen der Pentaprismenstapel eine Verschiebung von Grenzen der Spektralbereiche auf. Betroffen sind die beiden mit den OH-Bindungen der DDAA-Moleküle verbundenen Bereiche. Mit zunehmendem n verschiebt sich die obere Grenze des Spektralbereiches der in den Fünferingen gelegenen Oszillatoren zu höheren Wellenzahlen, die untere Grenze des Bereiches, der zu den OH-Bindungen entlang der Kanten des Stapels gehört, gleichzeitig zu kleineren Wellenzahlen. Auch hier soll eine genauere Untersuchung der Zuordnung zwischen Maxima und OH-Bindungen weitere Details enthüllen.

1 Pentaprisma

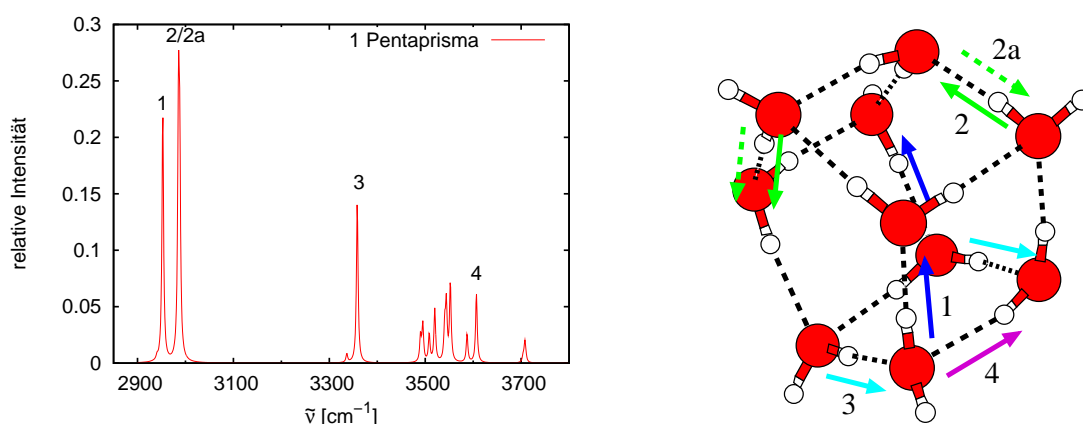


Abbildung 3.8: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des einzelnen Pentaprismas.

Als kleinster Vertreter der Klasse stapelartiger Pentaprismen ist das einzelne Pentaprisma anzusehen. Der vorliegende Vertreter dieser Klasse ist gleichzeitig das globale Minimum für den Fall $n = 10$. Es wird gebildet von zwei parallelen homodromen Fünferingen gleicher Orientierung, und die Mantelfläche ist aus fünf quadratischen Viererlingen zusammengesetzt. Beide Fünferinge sind nicht gleichartig, der eine enthält zwei DAA-Moleküle an übernächst benachbarter Position, der andere enthält derer drei, von denen zwei nächste Nachbarn sind, weshalb die Kanten der Mantelfläche entsprechend orientiert sind. Im weiteren Verlauf soll der Teil der Mantelfläche, der von den beiden gleichsinnig orientierten Kanten begrenzt wird, als Basisfläche des Prismenstapels und die ihr gegenüberliegende Kante als Dachkante desselben angesehen werden. Alle zur Dachkante parallelen Kanten sollen Längskanten heißen. Keiner der die Mantelfläche bildenden Viererlinge ist homodrom.

Das Infrarotspektrum (Abb. 3.8) hat ein Maximum am roten Ende bei $\tilde{\nu} = 2952,66 \text{ cm}^{-1}$ (1), dessen Beiträge rühren von den Streckschwingungen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle her, die entlang der Kanten der Endflächen zu den Längskanten führen. Weitere zwei Maxima befinden sich bei $\tilde{\nu} = 2985,47 \text{ cm}^{-1}$ (2) und $\tilde{\nu} = 2988,05 \text{ cm}^{-1}$ (2a), und werden von den Oszillationen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Kanten der Endflächen bewirkt, die mit der Dachkante verbunden sind. Hinter einem Maximum bei $\tilde{\nu} = 3358,26 \text{ cm}^{-1}$ (3) verbergen sich die Beiträge der OH-Bindungen jeweils eines DDA- und eines DAA-Moleküls längs solcher Kan-

ten der Endflächen, welche die gemeinsamen Kanten mit der Basisfläche sind. Beide Bindungen oszillieren phasengleich. Schließlich existiert am blauen Rand des Spektrums ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3606,80 \text{ cm}^{-1}$ (4), welches auf eine OH-Bindung eines DDA-Moleküls entlang einer Längskante der Basisfläche zurückgeht.

Das Spektrum des einzelnen Pentaprismas weist vier signifikante Intensitätsmaxima auf, die mit OH-Bindungen in einer bestimmten Umgebung korrelieren. Aufgespalten sind lediglich die Maxima (2/2a) mit einer mäßigen Differenz von $\Delta\tilde{\nu} = 8,58 \text{ cm}^{-1}$. Entscheidend dafür ist jedoch die unterschiedliche Phasenlage bei den sonst gleichen beteiligten OH-Bindungen. Im Vergleich mit dem Spektrum des Kubus finden sich sowohl Unterschiede als auch Gemeinsamkeiten. Strukturell unterscheiden sich die Umgebungen der OH-Bindungen, die zu den Maxima (1), (2/2a) und (3) gehören von allem, das es im Kubus gibt, denn diese OH-Bindungen verlaufen alle längs Kanten, die einen Vierer- und ein Fünfering gemeinsam haben. Von der Lage der Maxima (1) und (2/2a) im Spektrum sind sie vergleichbar mit dem Maximum (1) des Kubus, denn alle dazu gehörenden OH-Bindungen verlaufen längs der Kanten der Endflächen. Da die Endflächen hier homodrome Fünferinge sind, unterscheidet sich die Umgebung dieser OH-Bindungen von der aller Bindungen im Kubus. OH-Bindungen des Maximums (3) können auch aufgefaßt werden als entlang gegenüberliegender Kanten einer durch einen Viererring gebildeten Endfläche verlaufend, wie es in den Kubenstapeln möglich ist. Im Unterschied zu anderen solcher Endflächen ist der Viererring jedoch nicht homodrom. Man vergleiche dazu die OH-Bindungen in ähnlicher Situation beim 20, 22 und 24mer (3.3.5), wo die mit ihnen verbundenen Intensitätsmaxima eher dort zu finden sind, wo es die OH-Bindungen längs der gegenüberliegenden Kanten in den Endflächen der Kubenstapel vorgegeben haben. Die dem Maximum (4) zugrundeliegende OH-Bindung ist durchaus vergleichbar mit einer, wie sie in Kubenstapeln aus 12 und mehr Molekülen entlang der Längskanten der Stapel auftritt, das zugehörige Intensitätsmaximum bei $\tilde{\nu} = 3606,80 \text{ cm}^{-1}$ ist allerdings gegenüber den entsprechenden Maxima in den Kubenstapeln mit einer Differenz von mindestens $\Delta\tilde{\nu} = 35,69 \text{ cm}^{-1}$ blauverschoben (vgl. 5er Kubenstapel).

2 Pentaprismen

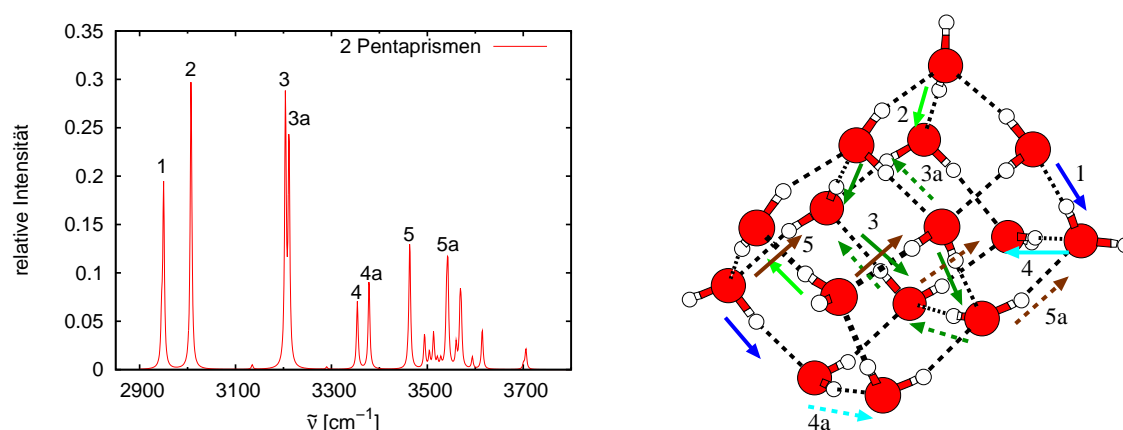


Abbildung 3.9: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des Pentaprismenstapels aus 15 Molekülen.

Auch der vorliegende Vertreter des nächstgrößeren Pentaprismenstapels mit $n = 15$ stellt das globale Minimum unter den Clustern dieser Größe dar. Seine drei homodromen Fünferinge sind von einer Endfläche zur anderen alternierend orientiert.

Ein Maximum am roten Rand des Spektrums (Abb. 3.9) bei $\tilde{\nu} = 2949,98 \text{ cm}^{-1}$ (1) bezieht seine Beiträge aus den Streckschwingungen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Kanten der Endflächen, die jeweils zu den Längskanten reichen. Das nächste Maximum bei $\tilde{\nu} = 3007,46 \text{ cm}^{-1}$ (2) ist das Resultat der Oszillationen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Kanten der Endflächen, die jeweils mit der Dachkante verbunden sind. Zwei benachbarte Maxima bei $\tilde{\nu} = 3204,14 \text{ cm}^{-1}$ (3) und $\tilde{\nu} = 3211,47 \text{ cm}^{-1}$ (3a) sind das Resultat der Streckschwingungen der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle längs der Kanten des mittleren Fünferings. Unter Berücksichtigung von OH-Bindungen auch mit schwächeren Beiträgen ergibt sich ein zangenförmiges Bild der Bewegung von jeweils vier Oszillatoren. Zwei Maxima bei $\tilde{\nu} = 3354,03 \text{ cm}^{-1}$ (4) und $\tilde{\nu} = 3378,42 \text{ cm}^{-1}$ (4a) gehören zu den beiden OH-Bindungen die die gemeinsamen Kanten der Endflächen mit der Basisfläche bilden. Die OH-Bindung mit dem Maximum bei kleinerer Wellenzahl gehört zu einem DAA-Molekül, die andere zu einem DDA-Molekül. Beide Endflächen haben jeweils einen zu ihnen gegensinnig orientierten Nachbarn, wogegen im einzelnen Pentaprisma wegen der unmittelbaren Nachbarschaft der Endflächen zueinander beide Endflächen einen gleichsinnig orientierten Nachbarn aufweisen und nur ein Maximum zu finden ist, das mit $\tilde{\nu} = 3358,26 \text{ cm}^{-1}$ dem beim 15mer mit kleinerer Wellenzahl entspricht. Ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3463,37 \text{ cm}^{-1}$ (5) wird erzeugt durch die Oszillationen der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle des mittleren Fünferings, wobei diejenigen Bindungen beteiligt sind, die längs der beiden zur Dachkante benachbarten Kanten verlaufen. Beide Oszillatoren schwingen in Phase. Schließlich entspringt ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3542,77 \text{ cm}^{-1}$ (5a) den Streckschwingungen der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle des mittleren Fünferings längs der Außenkanten der Basisfläche.

Das Anfügen eines weiteren Pentaprismas läßt wie beim 12er Kubenstapel einen zwischen den beiden Endflächen gelegenen Ring hinzukommen. Dieser bewirkt das Auftreten der Maxima (3/3a) aufgrund der Oszillationen der OH-Bindungen entlang seiner Kanten, wobei es zu einer Aufspaltung der Maxima von $\Delta\tilde{\nu} = 7,33 \text{ cm}^{-1}$ kommt. Dazu lassen sich verschiedene Homodromiesituationen der an beiden Maxima beteiligten OH-Bindungen ausmachen. Die beiden Maxima (2/2a) im 12er Kubenstapel sind mit $\tilde{\nu} = 3276,00 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3276,09 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber (3/3a) des Pentaprismenstapels deutlich blauverschoben. Das Maximum (3) des einzelnen Pentaprismas spaltet sich im Stapel aus zwei Pentaprismen in die Maxima (4/4a) mit einem Abstand von $\Delta\tilde{\nu} = 24,39 \text{ cm}^{-1}$ auf. Außerdem kommt es zu einer Aufspaltung des Maximums (4) des einfachen Pentaprismas in die Maxima (5/5a) von $\Delta\tilde{\nu} = 79,40 \text{ cm}^{-1}$. Die OH-Bindungen von (5a) verlaufen dabei entlang der benachbarten Längskanten der Basisfläche des Stapels. Im Gegensatz dazu sind die OH-Bindungen, die für das Intensitätsmaximum (5) verantwortlich sind, zwar auch entlang der Längskanten des Stapels angeordnet, doch befindet sich die Dachkante dazwischen, und sie sind nicht direkt benachbart. Ein Symmetriebruch wird schon allein durch die ungerade Anzahl an Längskanten verursacht, der sich einerseits im Vorhandensein der Basisfläche, die von zwei gleichartig orientierten Längskanten begrenzt wird und zum anderen in der Anzahl der DDA- und DAA-Moleküle in den endständigen Fünferingen bemerkbar macht. Weist der eine dieser Ringe drei DDA- und 2 DAA-Moleküle auf, ist das Verhältnis am anderen Ende umgekehrt. Neben dem Maximum (2) bleibt auch das Maximum (1) dort, wo es schon beim einzelnen Pentaprisma der Fall war. Mithin sind diese beiden Maxima als charakteristisch für pentaprismatISCHE Stapel anzusehen, falls in anderen Stapeln keine OH-Bindungen an anderer

Stelle zu diesen Maxima beitragen.

3 Pentaprismen

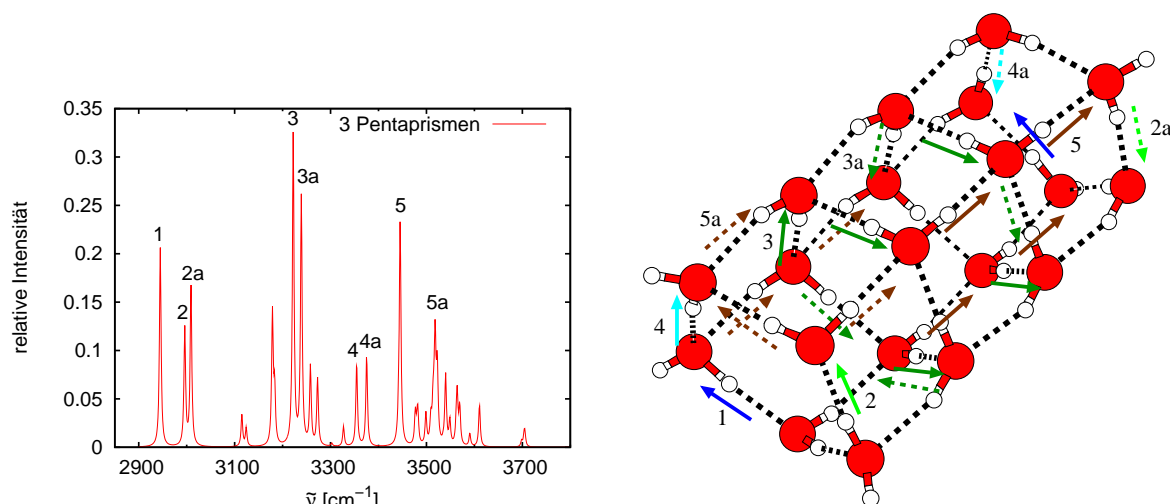


Abbildung 3.10: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des Pentaprismenstapels aus 20 Molekülen.

Der vorliegende Stapel aus drei Pentaprismen mit insgesamt 20 Molekülen weist nur einen Wechsel in der Orientierung seiner vier homodromen Fünferinge auf. Von einer Endfläche ausgehend sind drei Fünferinge gleichartig orientiert; nur die andere Endfläche zeichnet sich durch gegensinnige Orientierung aus.

Mit einem Maximum bei $\tilde{\nu} = 2944,88 \text{ cm}^{-1}$ (1) (Abb. 3.10) wird die Signatur der Schwingungen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Außenkanten der Endflächen, die mit den Längskanten der Basisfläche verbunden sind, sichtbar. Zwei weitere Maxima gelegen bei $\tilde{\nu} = 2996,02 \text{ cm}^{-1}$ (2) und $\tilde{\nu} = 3008,85 \text{ cm}^{-1}$ (2a) entstehen durch die Oszillationen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Außenkanten der Endflächen, die mit der Dachkante in Verbindung stehen. Das Maximum bei größerer Wellenzahl hat seinen Ursprung dabei in der Endfläche, deren benachbarter Fünferring entgegengesetzt orientiert ist. An dieser Stelle sorgt die unterschiedliche Orientierung des benachbarten Ringes für das Vorhandensein eines zweiten Maximums. Zu den Intensitätsmaxima bei $\tilde{\nu} = 3222,08 \text{ cm}^{-1}$ (3) und $\tilde{\nu} = 3239,02 \text{ cm}^{-1}$ (3a) tragen die OH-Bindungen der DDAA Moleküle längs der Kanten der beiden mittleren Fünferinge bei. Bei $\tilde{\nu} = 3354,44 \text{ cm}^{-1}$ (4) und $\tilde{\nu} = 3375,31 \text{ cm}^{-1}$ (4a) befinden sich zwei Maxima, die von den beiden OH-Bindungen die die gemeinsamen Kanten der Endflächen mit der Basisfläche bilden, verursacht werden Dabei entstammt das Maximum bei kleinerer Wellenzahl der OH-Bindung eines DAA-Moleküls und das andere einer OH-Bindung eines DDA-Moleküls. Im 15er Stapel ist der mittlere Ring, der zugleich Nachbar beider Endflächen ist, entgegengesetzt zu den Endflächen orientiert. Hier ist die Orientierung der zu den Endflächen benachbarten Ringe einmal identisch und einmal entgegengesetzt. In beiden Fällen gibt es zwei Maxima von den zuvor beschriebenen OH-Bindungen. Zum Vergleich sind die beiden Endflächen des einzelnen Pentaprismas gleichzeitig auch die Nachbarringe, als solche gleichartig orientiert, und es

gibt von den entsprechenden OH-Bindungen dort lediglich ein Maximum. Zu folgern ist, daß ein zweites Maximum bei größerer Wellenzahl auftritt, wenn mindestens ein zu einer Endfläche benachbarter Ring entgegengesetzt zur dieser Endfläche orientiert ist. Ein einzelnes Maximum bei $\tilde{\nu} = 3445,15 \text{ cm}^{-1}$ (5) bekommt seine Beiträge von den OH-Bindungen der DDAA-Moleküle der mittleren Fünferinge. Dabei sind diejenigen Bindungen beteiligt, die längs der beiden zur Dachkante benachbarten Kanten verlaufen. Das Maximum bei $\tilde{\nu} = 3445,15 \text{ cm}^{-1}$ ist die Folge der gleichphasigen Oszillationen der OH-Bindungen von DDAA-Molekülen entlang der zur Dachkante benachbarten Längskanten des Stapels. Im Maximum bei $\tilde{\nu} = 3518,22 \text{ cm}^{-1}$ (5a) sind neben den Beiträgen der OH-Bindungen mehrerer DDAA-Moleküle entlang der Längskanten der Basisfläche auch Beiträge der symmetrischen Streckschwingung eines DDA-Moleküls in der Ecke einer Endfläche enthalten.

Ein weiteres Pentaprisma verändert an der globalen Gestalt des Spektrums gegenüber dem vorhergehenden 15er Stapel nichts. Ein Detail ist die Aufspaltung des Maximums (2/2a) von $\Delta\tilde{\nu} = 12,83 \text{ cm}^{-1}$, doch unterscheiden sich die Homodromiesituationen der beiden zugrundeliegenden OH-Bindungen: Die zu (2) gehörende Bindung ist auch Teil eines nichthomodromen Viererringes, jene die (2a) bewirkt, ist Teil eines homodromen Viererringes. Als Begründung für die Aufspaltung von (3/3a) um $\Delta\tilde{\nu} = 16,94 \text{ cm}^{-1}$ ist die Anzahl der beteiligten Bindungen und die Phasenlage der Oszillatoren zu berücksichtigen. Die Aufspaltung der Maxima (4/4a) mit $\Delta\tilde{\nu} = 20,87 \text{ cm}^{-1}$ kann basierend auf der Verteilung der DAA- und DDA-Moleküle in den endständigen Fünferingen gesehen werden. Schließlich sind die zu (5/5a) beitragenden OH-Bindungen zwar bis auf eine den Längskanten zuzuordnen, aber unterschiedlich auf diese verteilt, wodurch eine Aufspaltung von $\Delta\tilde{\nu} = 73,07 \text{ cm}^{-1}$ zustande kommt. Außerdem kommen noch weitere kleinere Intensitätsmaxima an verschiedenen Stellen des Spektrums hinzu.

4 Pentaprismen

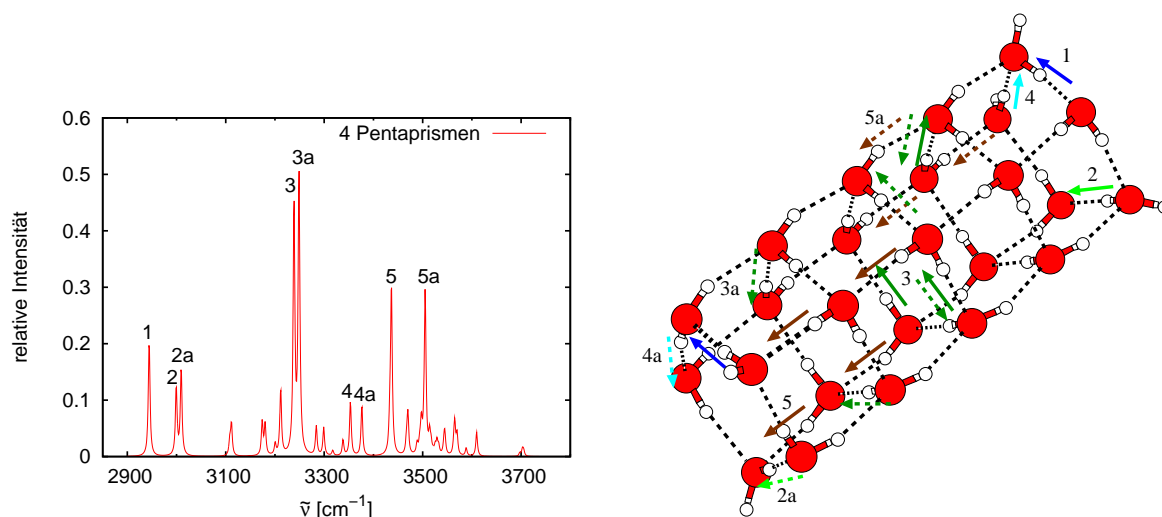


Abbildung 3.11: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des Pentaprismenstapels aus 25 Molekülen.

Auch die nächstgrößere Struktur aus vier stapelartig angeordneten Pentaprismen und somit

25 Molekülen wechselt die Orientierung der fünf homodromen Fünferinge nur einmal. Eine Endfläche und die darauffolgenden drei Fünferinge besitzen dieselbe Orientierung, und nur die andere Endfläche ist gegenläufig orientiert.

Das am roten Rand des Spektrums (Abb. 3.11) gelegene Maximum bei $\tilde{\nu} = 2944,56 \text{ cm}^{-1}$ (1) bezieht seine Beiträge aus den Streckschwingungen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Kanten der Endflächen, die jeweils zu den Längskanten der Basisfläche reichen. Von den Oszillationen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Außenkanten der Endflächen, die mit der Dachkante in Verbindung stehen, werden die Maxima bei $\tilde{\nu} = 2999,52 \text{ cm}^{-1}$ (2) und $\tilde{\nu} = 3009,43 \text{ cm}^{-1}$ (2a) bewirkt. Das bei größerer Wellenzahl entstammt wieder der Endfläche, deren benachbarter Fünfering gegensinnig orientiert ist. Zu den beiden größten Maxima des Spektrums bei $\tilde{\nu} = 3238,62 \text{ cm}^{-1}$ (3) und $\tilde{\nu} = 3248,54 \text{ cm}^{-1}$ (3a) der vorgelegten Struktur tragen die OH-Bindungen der DDAA-Moleküle längs der Kanten zweier bzw. aller drei mittleren Fünferinge bei. Bei $\tilde{\nu} = 3353,29 \text{ cm}^{-1}$ (4) und $\tilde{\nu} = 3376,56 \text{ cm}^{-1}$ (4a) befinden sich zwei Maxima, die von den beiden OH-Bindungen, die die gemeinsamen Kanten der Endflächen mit der Basisfläche bilden, verursacht werden. Dabei entstammt das Maximum bei kleinerer Wellenzahl der OH-Bindung eines DAA-Moleküls und das andere einer OH-Bindung eines DDA-Moleküls. Das schon für $n = 20$ für die Orientierung der zu den Endflächen benachbarten Ringe gesagte gilt auch hier. OH-Bindungen von DDAA-Molekülen entlang der Kanten parallel zur Dachkante bewirken ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3436,58 \text{ cm}^{-1}$ (5). Alle vier OH-Bindungen schwingen in Phase. Entlang der Basisflächenkanten sind die OH-Bindungen orientiert, deren zugehöriges Intensitätsmaximum bei $\tilde{\nu} = 3505,22 \text{ cm}^{-1}$ (5a) zu finden ist, wobei drei OH-Bindungen Beiträge liefern.

Auch mit einem weiteren Pentaprisma im Stapel gibt es keine qualitative Veränderung des Spektrums. Die Aufspaltung des Maximums (2/2a) von $\Delta\tilde{\nu} = 9,91 \text{ cm}^{-1}$ kann, wie im 20er Stapel auf die unterschiedliche Homodromiesituation in den Viererringen, deren Teil die beiden OH-Bindungen sind, zurückgeführt werden. Weiterhin sind die Maxima (3/3a), (4/4a) und (5/5a) aufgespalten. Dabei sind die OH-Bindungen der Maxima (3/3a) mit einer Aufspaltung zwischen den Maxima von $\Delta\tilde{\nu} = 9,92 \text{ cm}^{-1}$ bereits in ihrer Anzahl verschieden, und die Aufspaltung von (4/4a) mit $\Delta\tilde{\nu} = 23,27 \text{ cm}^{-1}$ ist wieder als Folge der Verteilung der DDA- und DAA-Moleküle in den endständigen Fünferingen anzusehen. Schließlich sind die zu (5/5a) beitragenden OH-Bindungen auch in diesem Stapel auf die schon beschriebene Weise auf die Längskanten verteilt, was zu der Aufspaltung von $\Delta\tilde{\nu} = 68,64 \text{ cm}^{-1}$ führt.

5 Pentaprismen

Fortgesetzt wird die Klasse von Pentaprismenstapeln durch diejenigen aus fünf Pentaprismen mit insgesamt 30 Molekülen. Im vorliegenden Vertreter ändert sich die Orientierung der homodromen Fünferinge von einer Endfläche zur anderen einmal, jedoch geschieht dies in der Mitte der Struktur, sodaß jeweils drei aufeinanderfolgende Fünferinge gleichsinnig orientiert sind.

Am roten Rand des Spektrums (Abb. 3.12) befinden im Gegensatz zu den kleineren Pentaprismenstapeln zwei Maxima, die aus den Streckschwingungen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Kanten der Endflächen, die jeweils zu den Längskanten der Basisfläche reichen, resultieren. Sie liegen bei $\tilde{\nu} = 2940,10 \text{ cm}^{-1}$ (1) und $\tilde{\nu} = 2944,77 \text{ cm}^{-1}$ (1a). Es schließen sich zwei weitere Maxima bei $\tilde{\nu} = 2996,80 \text{ cm}^{-1}$ (2) und $\tilde{\nu} = 3001,83 \text{ cm}^{-1}$ (2a) an, deren Ursprung in den OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Außenkanten der Endflächen, die

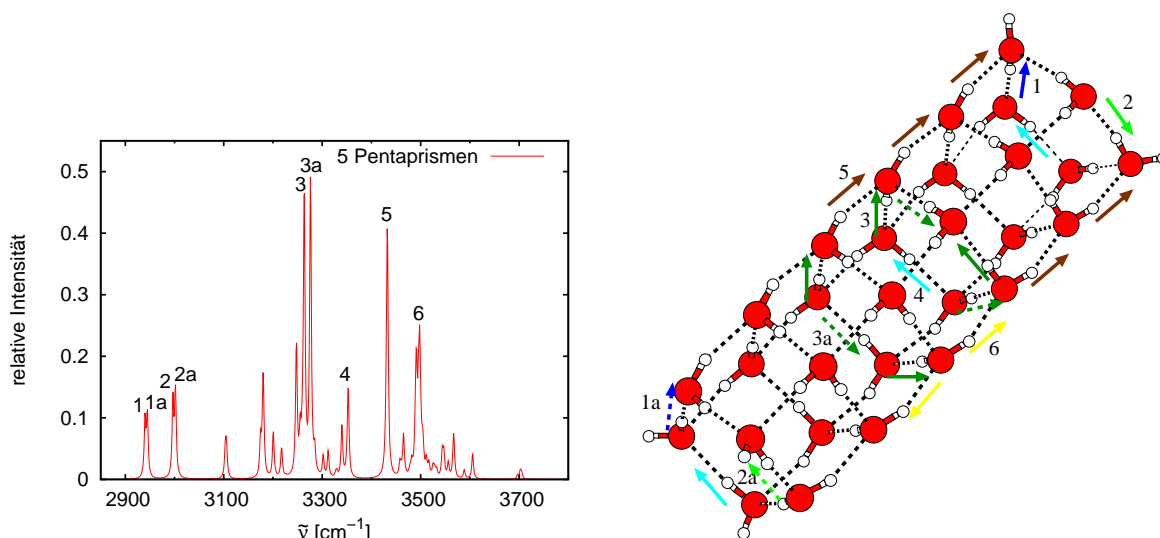


Abbildung 3.12: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des Pentaprismenstapels aus 30 Molekülen.

mit der Dachkante in Verbindung stehen, zu finden ist. Sowohl bei $\tilde{\nu} = 3263,53 \text{ cm}^{-1}$ (3) als auch bei $\tilde{\nu} = 3276,24 \text{ cm}^{-1}$ (3a) tragen mehrere OH-Bindungen der DDAA-Moleküle längs der Kanten zweier Fünferinge zu diesen Maxima bei. Ein einzelnes Maximum bei $\tilde{\nu} = 3352,83 \text{ cm}^{-1}$ (4) resultiert aus den Oszillationen der beiden OH-Bindungen, die die gemeinsamen Kanten der Endflächen mit der Basisfläche bilden sowie einer weiteren OH-Bindung, die längs einer Kante eines mittleren Fünferinges in der Basisfläche liegt. Die Endflächen haben hier beide jeweils einen Nachbarn gleicher Orientierung wie sie selbst. Diese Situation bestand auch beim einzelnen Pentaprisma; dort und hier existiert lediglich ein Maximum. Mit einem Maximum bei $\tilde{\nu} = 3432,41 \text{ cm}^{-1}$ (5) hinterlassen die phasengleichen Streckschwingungen der OH-Bindungen von DDAA längs der Kanten benachbart zur Dachkante ihre Signatur. Am blauen Ende des Spektrums ist ein Maximum mit $\tilde{\nu} = 3498,12 \text{ cm}^{-1}$ (6) vorhanden. Hier gehen ebenfalls die Beiträge der Oszillationen der OH-Bindungen von DDAA-Molekülen längs der Kanten parallel zur Dachkante ein.

Verschiedene qualitative Veränderungen treten im Spektrums beim Stapel aus 5 Pentaprismen auf. Es erfolgt eine Aufspaltung des Maximums (1/1a) um $\Delta\tilde{\nu} = 4,67 \text{ cm}^{-1}$, obwohl die betroffenen OH-Bindungen in vergleichbaren Umgebungen befinden, beide verlaufen entlang gemeinsamer Kanten eines homodromen endständigen Fünferinges und eines nichthomodromen Viereringes. Beide Fünferinge unterschieden sich jedoch in der Anzahl von DDA- und DAA-Molekülen. Die OH-Bindung, die das Maximum (1) bedingt, ist Teil eines Fünferinges mit 3 DDA und zwei DAA-Molekülen, für die andere OH-Bindung, die das Maximum (1a) bewirkt, ist das Verhältnis umgekehrt. Bei allen kleineren Stapeln war dies auch schon der Fall, doch eine Aufspaltung fand nicht statt. Eine Erklärungsmöglichkeit ist der größere Abstand der Endflächen mit großer werdendem Stapel. Die gleiche Erklärung bietet sich auch für die sehr kleine Aufspaltung des Maximums (2/2a) um $\Delta\tilde{\nu} = 5,03 \text{ cm}^{-1}$ an, denn auch für diese Bindungen sind die Viererlinge, längs deren Kanten sie verlaufen, beide nichthomodrom und die Umgebungen der Bindungen allein aufgrund dieses Kriteriums als sehr ähnlich einzustufen. Im Vergleich mit den

kleineren Pentaprismenstapeln kommt es hier zu einem Wechsel der Orientierung der homodromen Fünferinge in Längsrichtung des Stapels. Es könnte somit durchaus sein, daß die Kopplung zwischen den OH-Bindungen dadurch gestört ist. Die Anzahl der beteiligten OH-Bindungen an den Maxima (3/3a) ist nicht identisch. Dies darf als Ursache der moderaten Aufspaltung von $\Delta\tilde{\nu} = 12,71 \text{ cm}^{-1}$ aufgefaßt werden. Außerdem gibt es nur ein Maximum (4) mit nun drei beteiligten Bindungen, und am blauen Rand bei $\tilde{\nu} = 3498,12 \text{ cm}^{-1}$ ist das Maximum (6) mit der höchsten Intensität solchen OH-Bindungen zuzuordnen, die sich im mittleren Bereich längs der Kanten parallel zur Dachkante des Stapels befinden, was nicht mehr der Position entspricht, wie sie bei den kleineren Stapeln bei den Maxima (5a) der Fall war.

6 Pentaprismen

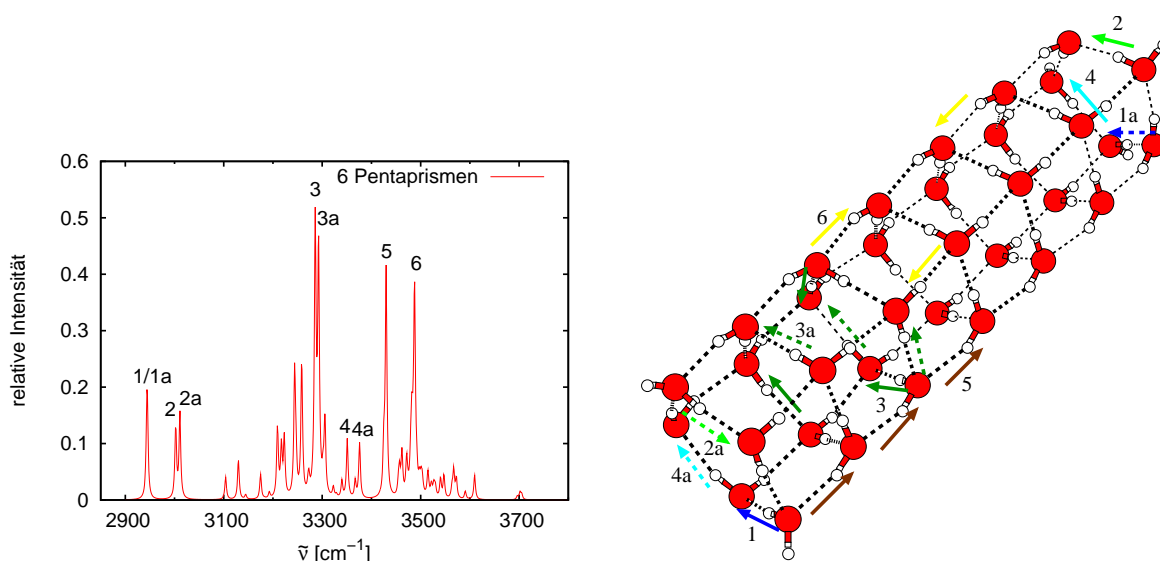


Abbildung 3.13: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des Pentaprismenstapels aus 35 Molekülen.

Als größtes Mitglied der Klasse von Pentaprismenstapeln liegt eine Struktur bestehend aus sechs Pentaprismen mit zusammen 35 Molekülen vor. Diese weist einen dreimaligen Wechsel der Orientierung der homodromen Fünferinge auf, beginnend bei einer Endfläche folgen zunächst drei weitere Fünfering derselben Orientierung. Dann wechselt die Orientierung von einem zum nächsten Ring alternierend bis hin zur anderen Endfläche.

Wieder sind, wie schon beim Stapel mit 30 Molekülen, zwei jedoch nun eng benachbarte Maxima am roten Ende des Spektrums (Abb. 3.13) vorhanden, die, bei $\tilde{\nu} = 2943,79 \text{ cm}^{-1}$ (1) und $\tilde{\nu} = 2944,84 \text{ cm}^{-1}$ (1a) gelegen, ihre Ursache in Oszillationen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Außenkanten der Endflächen, die mit den Längskanten der Basisfläche verbunden sind, haben. Von den Oszillationen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Außenkanten der Endflächen, die mit der Dachkante in Verbindung stehen werden die Maxima bei $\tilde{\nu} = 3002,41 \text{ cm}^{-1}$ (2) und $\tilde{\nu} = 3010,89 \text{ cm}^{-1}$ (2a) hervorgerufen. Die beiden größten Maxima bei $\tilde{\nu} = 3285,59 \text{ cm}^{-1}$ (3) und $\tilde{\nu} = 3292,66 \text{ cm}^{-1}$ (3a) sind den Streckschwingungen der OH-Bindungen mehrerer DDAA-Moleküle längs der Außenkanten zweier Fünferinge geschul-

det. Zwei Maxima bei $\tilde{\nu} = 3350,93 \text{ cm}^{-1}$ (4) und $\tilde{\nu} = 3376,01 \text{ cm}^{-1}$ (4a) haben wieder ihren Ursprung in den beiden OH-Bindungen, die die gemeinsamen Kanten der Endflächen mit der Basisfläche bilden. Das bei kleinerer Wellenzahl geht auf die OH-Bindung eines DAA-Moleküls zurück, das andere auf die eines DDA-Moleküls. Wieder sind zwei Maxima vorhanden, die eine Endfläche besitzt einen Nachbarn derselben Orientierung, die andere einen mit gegensinniger. Endlich fallen noch zwei Maxima bei $\tilde{\nu} = 3429,85 \text{ cm}^{-1}$ (5) und $\tilde{\nu} = 3487,73 \text{ cm}^{-1}$ (6) auf. Während ersteres sich auf die phasengleichen Oszillationen ausschließlich von OH-Bindungen mehrerer DDAA-Moleküle längs einer zur Dachkante benachbarten Kante stützt, resultiert das zweite aus den Streckschwingungen von OH-Bindungen von DDAA-Molekülen längs der Dachkante und einer ihr benachbarten Kante des Stapels.

Das Spektrum des größten Pentaprismenstapels entspricht qualitativ dem des nächstkleineren 30er Stapels mit Ausnahme der Minima (4/4a). Tatsächlich ist hier die Homodromiesituation der den Maxima (1/1a) zugrundeliegenden OH-Bindungen verschieden, die OH-Bindung, die für (1) verantwortlich ist, ist auch Teil eines homodromen Viererringes, während die andere Bindung, die (1a) bewirkt, Teil eines nichthomodromen Viererringes ist. Allerdings ist die Aufspaltung mit $\Delta\tilde{\nu} = 1,05 \text{ cm}^{-1}$ sogar kleiner als im 30er Kubenstapel. Zu vermuten ist, daß auch hier Kopplungen über größere Distanzen von der Abfolge der Orientierung der homodromen Fünferinge in Längsrichtung des Stapels beeinflußt werden. Die Aufspaltung zwischen (2) und (2a) ist größer als zuvor, denn die Umgebungen beider OH-Bindungen sind hier verschieden, der Viererring entlang dessen Kante die OH-Bindung des Maximums (2) verläuft ist nichthomodrom, der der OH-Bindung des Maximums (2a) ist homodrom, und die Aufspaltung beträgt $\Delta\tilde{\nu} = 8,48 \text{ cm}^{-1}$. Bezüglich der Maxima (3/3a) ist festzustellen, daß an beiden jeweils drei OH-Bindungen beteiligt sind, die sich in sehr ähnlicher Umgebung befinden. Ihre Verteilung auf die beiden Fünferinge unterscheidet sich jedoch voneinander, sodaß eine Aufspaltung von $\Delta\tilde{\nu} = 7,07 \text{ cm}^{-1}$ plausibel ist. Schließlich erfolgt in diesem Stapel wieder eine Aufspaltung in die Maxima (4/4a) von hier $\Delta\tilde{\nu} = 25,08 \text{ cm}^{-1}$, die unterschiedliche Konstellation aus DDA- und DAA-Molekülen in den endständigen Fünferingen scheint im Vergleich zur Ausnahme des 30er Stapels wieder bemerkbar zu machen. Erhalten bleibt die Existenz der Maxima (5) und (6) bei Abwesenheit eines Maximums (5a) mit derselben Begründung wie im 30er Stapel.

3.3.3 Hexaprismenstapel

Als dritte Klasse stapelartiger Strukturen mit regulärem Vieleck als Querschnitt sollen Stapel aus hexagonalen Prismen untersucht werden. Wiewohl diese nicht als globale Minima auftreten, sind Sechseringe doch wenigstens als Teil der Oberflächen der Minimalstrukturen auszumachen. Die Spektren der stapelartigen Strukturen aus hexagonalen Prismen können ebenfalls in fünf Bereiche unterteilt werden (Tab. 3.4). Wie auch zuvor bei den pentaprismatischen Stapeln überschneiden sich die Spektralbereiche der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle, die entlang der Außenkanten der Stapel verlaufen, mit den Bereichen der OH-Bindungen der DDA-Moleküle. Hierbei muß die Clusterstruktur mindestens 24 Moleküle enthalten. Bei $n = 18$ ist dieser Überlapp nicht vorhanden, desgleichen bei $n = 12$, denn hier sind DDAA-Moleküle nicht Teil der Struktur. Alle anderen drei Spektralbereiche überschneiden sich weder bei konstantem n noch größenübergreifend. Der Spektralbereich, der von den Maxima der DDA-Moleküle bedient wird, ist hier nicht weiter unterteilt. Erneut sind Gebiete, die exklusiv symmetrische oder antisymmetrische Streckschwingungen enthalten, nicht voneinander abgrenzbar. Wiederum finden sich die Intensitätsmaxima der zu den Oszillationen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle

n	DAA	DDAA homodrome 6er Ringe	DDAA Längskanten	DDA	DDA freie OH-Bindungen
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
12	2977,18...3019,59	—	—	3493,45...3559,10	3707,58...3708,82
18	2979,15...3003,35	3117,59...3287,04	3480,95...3485,82	3506,62...3562,88	3704,73...3705,45
24	2979,66...3014,95	3145,47...3330,20	3464,04...3517,70	3504,04...3567,71	3703,49...3704,38
30	2980,12...3015,73	3144,51...3345,30	3456,49...3525,06	3507,65...3570,47	3702,93...3703,82
36	2981,48...3016,13	3153,94...3376,44	3451,92...3527,34	3508,24...3570,99	3702,71...3703,53

Tabelle 3.4: Zuordnung von Maxima des Infrarotspektrums zu Molekülen bestimmter Donator-/Akzeptorkonfiguration in Hexaprismenstapeln.

an den äußeren Rändern der Spektren. Die Gruppe der Bindungen, die entlang der Kanten der sechseckigen Endflächen verlaufen, zeichnen verantwortlich für die Maxima im Bereich von $\tilde{\nu} = 2977,18 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3019,59 \text{ cm}^{-1}$, jene, die frei in das Vakuum weisen, verursachen Maxima zwischen $\tilde{\nu} = 3702,71 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3708,82 \text{ cm}^{-1}$. Mit Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 3117,59 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3376,44 \text{ cm}^{-1}$ schließt sich eine Region an, in der die Maxima auf die Streckschwingungen der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle entlang der Kanten der homodromen Sechseringe zurückgehen; die OH-Bindungen derselben Molekülklasse, die entlang der Kanten des Stapels verlaufen, sorgen für Intensitätsmaxima zwischen $\tilde{\nu} = 3451,96 \text{ cm}^{-1}$ sowie $\tilde{\nu} = 3527,34 \text{ cm}^{-1}$. Zuletzt füllen die Oszillationen der OH-Bindungen der DDA-Moleküle in den Ecken der Endflächen den Spektralbereich von $\tilde{\nu} = 3493,45 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3570,99 \text{ cm}^{-1}$ mit Maxima.

Im Vergleich mit den Spektren der anderen Stapelstrukturen weisen diejenigen der hexagonalen Prismen die geringste Zahl von Maxima auf. Sehr stabil gegenüber der Veränderung der Anzahl der Moleküle des Stapels sind die Maxima beider Sorten von OH-Bindungen der DDA-Moleküle. Für diejenigen im Bereich von $\tilde{\nu} = 2977,18 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3019,59 \text{ cm}^{-1}$ ist eine Abhängigkeit von der Homodromiesituation der Endflächen und ihrer nächsten Nachbarringe zu konstatieren. Lediglich ein Maximum tritt auf, solange die Orientierung der Endfläche mit der ihres nächsten Nachbarn übereinstimmt, wie es für $n = 12$ und $n = 18$ zutrifft. Alle größeren Stapel haben Spektren mit zwei benachbarten Maxima entsprechend jeweils einer Endfläche mit entgegengesetzt orientiertem Nachbarring. Beide den DDAA-Molekülen zuzuordnenden Spektralbereiche enthalten erst ab $n = 18$ eine mit der Größe der Struktur wachsende Anzahl von Maxima, jedoch ist stets in den beiden Teilbereichen nur ein Maximum von signifikanter Größe. Innerhalb der Gruppe der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle entlang der Kanten der Stapel können sogar bei $n = 18, 24, 30, 36$ noch einschränkend die Donatoren zu den Endflächen als verantwortlich für diese Maxima signifikanter Größe gemacht werden. Von den Maxima der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle entlang der Längskanten der Stapel lassen sich die Donatoren zu den Endflächen stets am roten Rand jenes Spektralbereiches wiederfinden. Für $n = 18$ ist die Sachlage eindeutig, denn alle diesbezüglichen OH-Bindungen sind Donatoren zu den Endflächen. Beim 24er und 30er Stapel befinden sich diese Maxima zwischen $\tilde{\nu} = 3464,04 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3473,77 \text{ cm}^{-1}$ sowie zwischen $\tilde{\nu} = 3456,49 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3467,40 \text{ cm}^{-1}$, wobei in diesem Spektralbereich andere OH-Bindungen nur unterhalb des Schwellenwertes beitragen. Von $\tilde{\nu} = 3451,92 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3486,60 \text{ cm}^{-1}$ erstreckt sich der Spektralbereich für $n = 36$, allerdings finden sich hier innerhalb auch Beiträge von anderen OH-Bindungen der DDAA-Moleküle

entlang der Kanten des Stapels. Eine systematische Untersuchung der Strukturen im Anschluß soll nun weitere Details enthüllen.

1 Hexaprisma

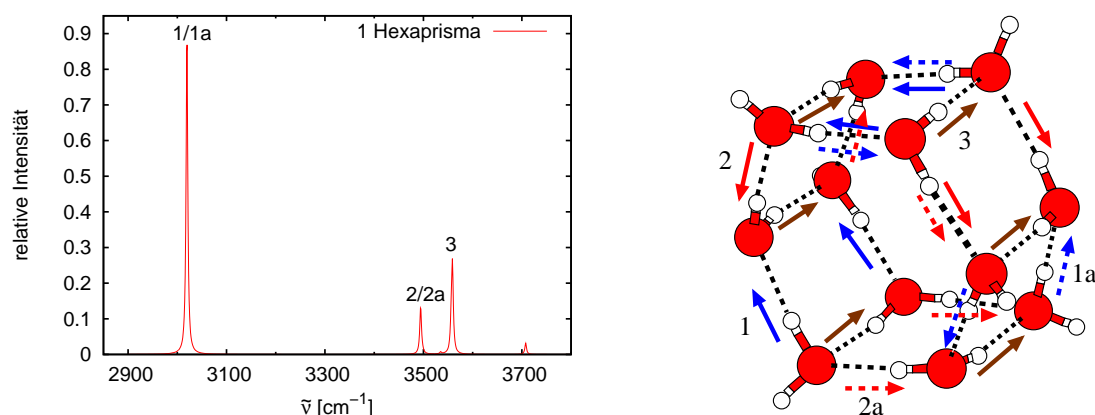


Abbildung 3.14: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des einzelnen Hexaprismas.

Die kleinste Struktur, das hexagonale Prisma, besteht aus 12 Molekülen, angeordnet in zwei planparallelen homodromen Sechseringen. Die Orientierung der homodromen Endflächen ist gegensinnig. Sechs quadratische Viererringe bilden den Mantel des Prismas, sodaß jeder Viererring zwei nächste und zwei übernächste Nachbarn besitzt. Jeweils zwei Viererringe besitzen eine gemeinsame Kante. Entlang dieser Kanten ist die Orientierung der Wasserstoffbrücken antiparallel. Die Struktur besteht aus sechs DAA- und sechs DDA-Molekülen.

Am roten Rand des Spektrums (Abb. 3.14) befinden sich bei $\tilde{\nu} = 3019,51 \text{ cm}^{-1}$ (1) und $\tilde{\nu} = 3019,59 \text{ cm}^{-1}$ (1a) zwei eng benachbarte Maxima. Es handelt sich um Oszillationen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle entlang der Kanten der Sechseringe. Es sind jeweils zwei mal zwei OH-Bindungen beteiligt, die einerseits übernächste Nachbarn in den Sechseringen sind und andererseits gegenüberliegende Seiten zweier Viererringe der Mantelfläche bilden. Dabei erfolgen die Oszillationen der OH-Bindungen in jedem Viererring gleichphasig. Bei $\tilde{\nu} = 3494,51 \text{ cm}^{-1}$ (2) und $\tilde{\nu} = 3494,92 \text{ cm}^{-1}$ (2a) befindet sich ein dicht beieinanderliegendes Maximumpaar, dessen Ursprung mehrere OH-Bindungen der DDA-Moleküle längs der Ränder der Sechseringe sind. Mehrere OH-Bindungen der DDA-Moleküle längs der Kanten der Mantelfläche des Stapels bewirken ein eng benachbartes Maximumpaar bei $\tilde{\nu} = 3556,72 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3556,73 \text{ cm}^{-1}$, wobei ersteres auch Beiträge zweier OH-Bindungen von DDA-Molekülen längs der Kanten beider Sechseringe enthält. Schließlich gibt es ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3559,10 \text{ cm}^{-1}$ (3), zu dem alle sechs OH-Bindungen der DDA-Moleküle längs der Kanten der Mantelfläche beitragen. Alle sechs Oszillatoren schwingen gleichphasig, und ihre Beiträge zur Intensität sind identisch.

Der Abstand der beiden Sechseringe im Hexaprisma beträgt durchweg $2,8684 \text{ \AA}$ (OO-Distanz). Entlang der Sechseringe alterniert die Kantenlänge zwischen $2,8283 \text{ \AA}$ und $2,7063 \text{ \AA}$ wobei das Muster bei beiden Ringen identisch ist. Im Vergleich zum Kubus gibt es hier keine in einem Viererring gegenüberliegende Seitenpaare mit Differenzen im OO-Abstand. Im Spektrum treten

lediglich drei signifikante Maxima auf. Das Maximum (1/1a) ist mit $\Delta\tilde{\nu} = 0,08\text{ cm}^{-1}$ extrem schwach aufgespalten. Die geometrischen Umgebungen der jeweils vier OH-Bindungen der beiden Maxima sind sehr ähnlich, doch unterscheiden sich die Oszillatoren in der Phasenlage, denn zum Maximum (1a) schwingen zwei OH-Bindungen längs gegenüberliegender Kanten eines homodromen Viererringes gegenphasig. Bei den Maxima (2/2a) ist die geometrische Situation ähnlich, doch sind am Maximum (2a) vier und an (2) nur drei OH-Bindungen beteiligt. Schließlich gehört das Maximum (3) zu einer über sechs OH-Bindungen delokalisierten Mode.

2 Hexaprismen

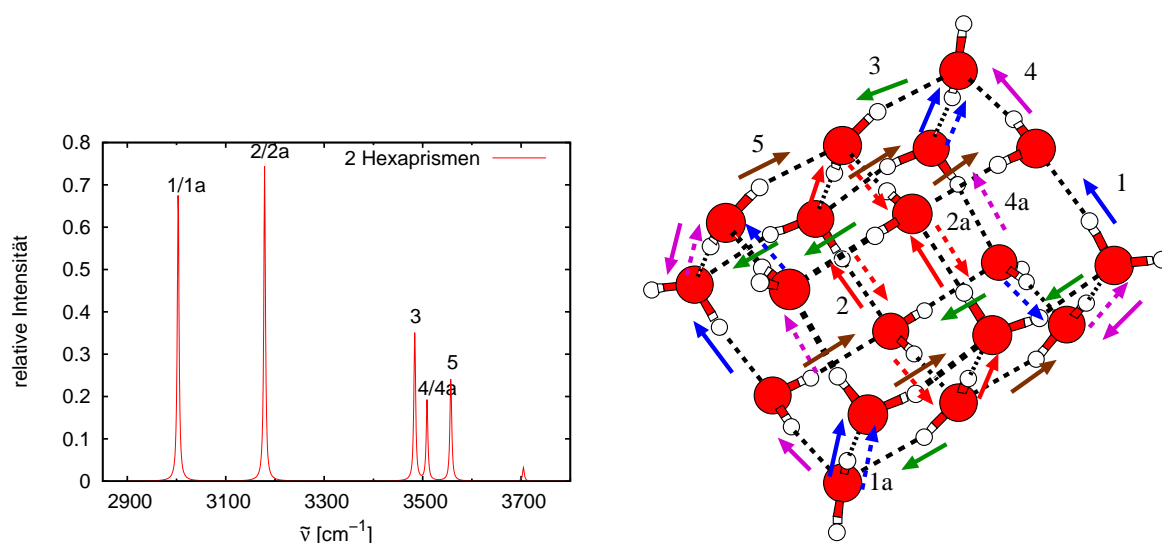
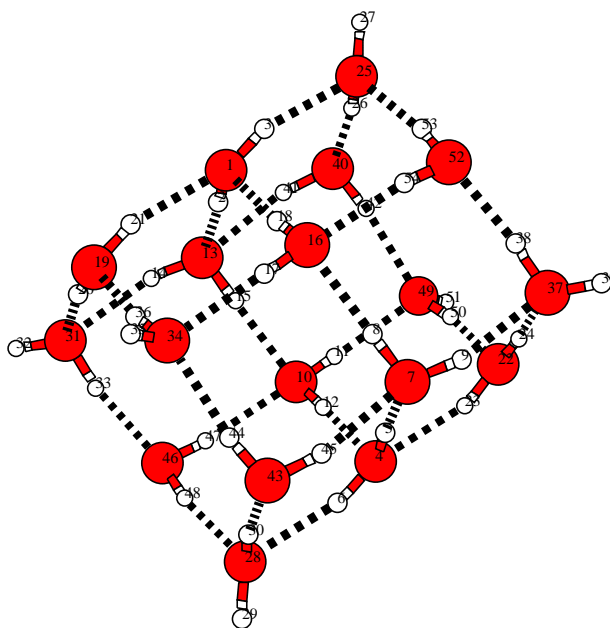


Abbildung 3.15: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des Hexaprismenstapels aus 18 Molekülen.

Als nächstgrößere Struktur dieser Klasse existiert ein Stapel aus zwei Hexaprismen mit insgesamt 18 Molekülen. Der vorliegende Vertreter weist drei gleichsinnig orientierte homodrome Sechseringe auf.

Im Spektrum (Abb. 3.15) befindet sich am roten Rand ein Paar eng benachbarter Maxima bei $\tilde{\nu} = 3003,350\text{ cm}^{-1}$ (1) und $\tilde{\nu} = 3003,351\text{ cm}^{-1}$ (1a). Es handelt sich um Oszillationen von OH-Bindungen der DAA-Moleküle entlang der Kanten der Sechseringe. Ein weiteres dicht beieinanderliegendes Maximumpaar ist bei $\tilde{\nu} = 3179,022\text{ cm}^{-1}$ (2) und $\tilde{\nu} = 3179,023\text{ cm}^{-1}$ (2a) gelegen. Sein Ursprung findet sich in den OH-Bindungen der DDAA-Moleküle, die die Kanten des mittleren homodromen Sechseringes bilden. In Richtung zum blauen Rand des Spektrums folgt ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3484,27\text{ cm}^{-1}$ (3), dessen Ursprung bei den OH-Bindungen der DDAA-Moleküle längs der Kanten des Stapels liegt, wobei ausschließlich die vom mittleren homodromen Sechsering zu den Endflächen weisenden Donatoren beteiligt sind. Ein drittes eng benachbartes Maximumpaar bei $\tilde{\nu} = 3509,0087\text{ cm}^{-1}$ (4) und $\tilde{\nu} = 3509,0089\text{ cm}^{-1}$ (4a) wird verursacht durch die Oszillationen der OH-Bindungen der DDA-Moleküle in den beiden Endflächen des Stapels. Bei $\tilde{\nu} = 3557,04\text{ cm}^{-1}$ (5) findet sich noch ein Maximum, dessen Beiträge von den OH-Bindungen der DDA-Moleküle stammen, die parallel zu den Kanten der Mantelfläche des



OO-Paar	(19,34)	(34,43)	(43,28)	(28,46)	(46,31)	(31,19)
Abstand [\AA]	2,7078	2,8474	2,7078	2,8474	2,7078	2,8474
OO-Paar	(1,16)	(16,7)	(7,4)	(4,10)	(10,13)	(13,1)
Abstand [\AA]	2,7695	2,7696	2,7695	2,7696	2,7695	2,7695
OO-Paar	(25,52)	(52,37)	(37,22)	(22,49)	(49,40)	(40,25)
Abstand [\AA]	2,8474	2,7078	2,8473	2,7078	2,8473	2,7078

Tabelle 3.5: Ausgewählte Kantenlängen zwischen den Sauerstoffatomen des Stapels aus zwei Hexaprismen.

Stapels verlaufen.

Im Spektrum des 12er Hexaprismenstapels kommen zwei weitere Maxima (2/2a) und (3) hinzu. Da keiner der Viererringe der Mantelfläche homodrom ist, ist die Homodromiesituation der OH-Bindungen längs der Kanten des mittleren Sechseringes gleich. Zu beiden Maxima (2/2a) tragen je zwei mal zwei OH-Bindungen bei, wobei stets zwei OH-Bindungen entlang benachbarter Kanten des mittleren Sechseringes verlaufen. Die sehr kleine Aufspaltung von $\Delta\tilde{\nu} = 0,01 \text{ cm}^{-1}$ findet ihre Begründung im Symmetriebruch des mittleren Sechseringes, dessen Seitenlängen (OO-Abstand) viermal $2,7695 \text{\AA}$ aber nur zweimal $2,7696 \text{\AA}$ beträgt (vgl. Tab. 3.5). Resultat ist eine Aufspaltung, die der beim Kubus ähnelt. Ebenfalls sehr klein sind die Aufspaltungen der Maxima (1/1a) mit $\Delta\tilde{\nu} = 0,01 \text{ cm}^{-1}$ und (4/4a) mit $\Delta\tilde{\nu} = 0,0002 \text{ cm}^{-1}$. Als einziger Grund für die Aufspaltungen kommen die Abweichungen von der Symmetrie bei den OO-Abständen in den beiden endständigen Sechseringen in Frage (vgl. Tab. 3.5).

3 Hexaprismen

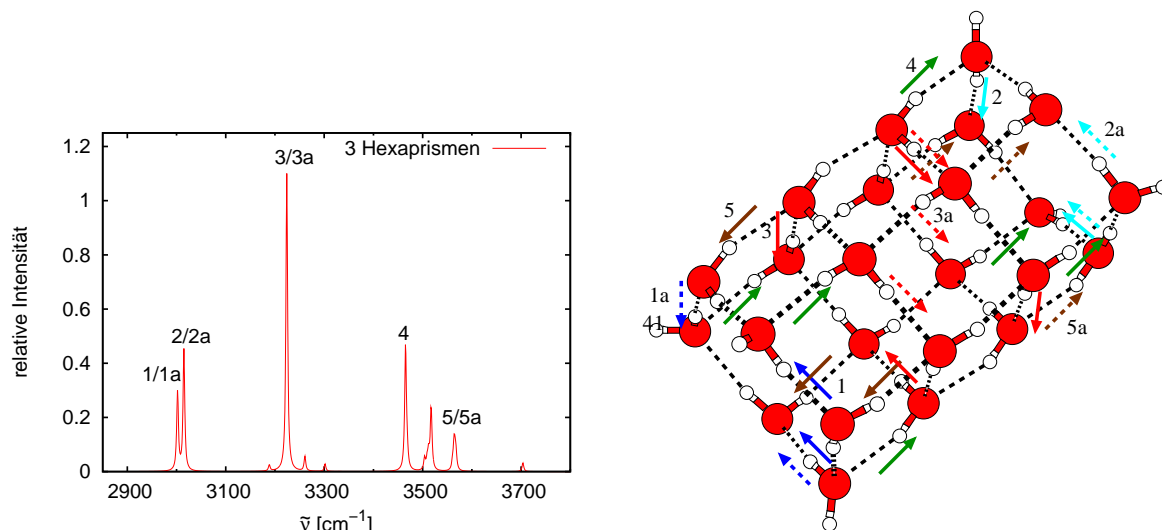


Abbildung 3.16: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des Hexaprismenstapels aus 24 Molekülen.

Von einer Endfläche des aus 24 Molekülen bestehenden hexagonalen Prismenstapels beginnend sind drei der vier homodromen Sechseringe gleichsinnig orientiert, nur der letzte Ring, der die andere Endfläche darstellt, ist gegensinnig orientiert.

Das Spektrum (Abb. 3.16) des Prismenstapels weist ein eng benachbartes Maximumpaar bei $\tilde{\nu} = 3002,10 \text{ cm}^{-1}$ (1) und $\tilde{\nu} = 3002,11 \text{ cm}^{-1}$ (1a) auf, dessen Beiträge aus den Oszillationen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle entlang der Kanten der Endfläche resultieren, die mit den beiden mittleren Sechseringen dieselbe Orientierung aufweist. Im nächsten eng benachbarten Maximumpaar bei $\tilde{\nu} = 3014,950 \text{ cm}^{-1}$ (2) und $\tilde{\nu} = 3014,952 \text{ cm}^{-1}$ (2a) werden die Signaturen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle entlang der Kanten der anderen Endfläche sichtbar. Bei $\tilde{\nu} = 3223,96 \text{ cm}^{-1}$ (3) und $\tilde{\nu} = 3223,97 \text{ cm}^{-1}$ (3a) liegt ein weiteres Paar dicht beieinanderliegender Maxima, dessen Ursache die Oszillationen der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle in den beiden mittleren homodromen Sechseringen sind. Neben den markierten Oszillatoren tragen jeweils noch viele weitere knapp unterhalb des Schwellenwertes zur Intensität bei. Weitere kleine Nebenmaxima, die von denselben OH-Bindungen herrühren sind viel kleiner. Ein nächstes sich deutlich absetzendes Maximum befindet sich bei $3465,34 \text{ cm}^{-1}$ (4) und ist den OH-Bindungen der DDAA-Moleküle zuzuordnen, die als Donatoren zu den DAA-Molekülen in den Endflächen fungieren. Alle sechs oszillieren gleichphasig. Drei weitere Maxima bei $\tilde{\nu} = 3517,70 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 3563,82 \text{ cm}^{-1}$ (5) und $\tilde{\nu} = 3567,71 \text{ cm}^{-1}$ (5a) sind noch von signifikanter Größe. Ersteres stammt von den OH-Bindungen der DDAA-Moleküle längs der Außenkanten des Prismenstapels zwischen den beiden mittleren Sechseringen. Alle sechs Oszillatoren schwingen gleichphasig, die Beiträge zur Gesamtintensität sind aber ungleich verteilt. Das an zweiter Stelle genannte Maximum erhält seine Beiträge von den OH-Bindungen der DDA-Moleküle längs der Außenkanten des Stapels nur einer Endfläche. Es ist jene Endfläche, deren benachbarter Sechsering dieselbe Orientierung aufweist. Schließlich stammt das letztgenannte Maximum von den Beiträgen der OH-Bindungen der DDA-Moleküle längs der

Außenkanten des Stapels, die von der anderen Endfläche ausgehen, deren Orientierung zu der des benachbarten Sechseringes entgegengesetzt ist.

Mit dem Stapel aus drei Hexaprismen beginnend, befinden sich am roten Rand der Spektren die Maxima (1/1a) und (2/2a). Ihre Aufspaltung sowie die der Maxima (3/3a) ist nur gering und beträgt maximal $\Delta\tilde{\nu} = 0,02 \text{ cm}^{-1}$ für (1/1a) im Stapel aus fünf Hexaprismen. Nach dem für den 12er Stapel gesagten über die kleinen Abweichungen bei den OO-Abständen, sind die hier vorgelegten Abweichungen wahrscheinlich auf diesen Effekt zurückzuführen. Eine größere Aufspaltung ist zwischen den Maxima (5/5a) festzustellen. Da in allen Stapeln ab drei Hexaprismen jeweils ein endständiger Sechsering einen gleichartige orientierten und der andere endständige Sechsering einen entgegengesetzt orientierten Nachbarring hat, unterscheiden sich die Homodromiesituationen für die beteiligten OH-Bindungen. Die OH-Bindungen der Maxima (5) verlaufen alle entlang der gemeinsamen Kanten nichthomodromer Viererringe. Davon abweichend verlaufen die OH-Bindungen der Maxima (5a) stets entlang der gemeinsamen Kante eines homodromen und eines nichthomodromen Viererringes. Daraus resultieren Aufspaltungen von $\Delta\tilde{\nu} = 3,89 \text{ cm}^{-1}$ (24er Stapel), $\Delta\tilde{\nu} = 4,31 \text{ cm}^{-1}$ (30er Stapel) und $\Delta\tilde{\nu} = 0,99 \text{ cm}^{-1}$ (36er Stapel), die im Vergleich zu den Aufspaltungen der anderen Maxima um zwei Größenordnungen größer sind. Schließlich scheint die unterschiedliche Homodromiesituation an den Enden der Stapel noch eine weitere Aufspaltung zu bewirken. Die OH-Bindungen der Maxima (1/1a) verlaufen alle entlang gemeinsamer Kanten des einen endständigen Sechseringes und nichthomodromer Viererringe. Im Gegensatz dazu verlaufen die zu den Maxima (2/2a) gehörenden OH-Bindungen entlang der gemeinsamen Kanten des anderen endständigen Sechseringes und ausschließlich homodromer Viererringe. Somit gehören die Maxima (1/1a) und (2/2a) tatsächlich zusammen. Im 2er Stapel trat die Aufspaltung der dort als (1/1a) bezeichneten Maxima in zwei wegen der identischen Homodromiesituation an den Stapelenden (alle Viererringe nichthomodrom) noch nicht auf.

4 Hexaprismen

Die nächstgrößere Struktur ist ein Stapel aus vier hexagonalen Prismen, der insgesamt 30 Moleküle enthält. Beginnend von einer Endfläche sind vier Sechseringe gleichartig orientiert, und nur die andere Endfläche weist ein gegensinnige Orientierung auf.

Am roten Rand des Spektrums (Abb.3.17) befindet sich ein eng beieinanderliegendes Maximumpaar bei $\tilde{\nu} = 3002,41 \text{ cm}^{-1}$ (1) und $\tilde{\nu} = 3002,42 \text{ cm}^{-1}$ (1a). Seine Beiträge entstammen den Oszillationen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Kanten der Endfläche, deren Orientierung gleichsinnig zu ihrem benachbarten Sechsering ist. Zu größeren Wellenzahlen bei $\tilde{\nu} = 3015,72 \text{ cm}^{-1}$ (2) und $3015,73 \text{ cm}^{-1}$ (2a) schließt sich ein weiteres eng benachbartes Maximumpaar an, dessen Beiträge den Oszillationen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Kanten der Endfläche, deren Orientierung entgegengesetzt zu ihrem benachbarten Sechsering ist. Überwiegend aus den Beiträgen der Streckschwingungen der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle, im mittleren Sechsering setzt sich das dicht beieinanderliegende Maximumpaar bei $\tilde{\nu} = 3244,074 \text{ cm}^{-1}$ (3) und $\tilde{\nu} = 3244,075 \text{ cm}^{-1}$ (3a) zusammen; weitere Beiträge stammen von den entsprechenden OH-Bindungen in den benachbarten Sechseringen. Allein die OH-Bindungen der DDAA-Moleküle, die Donatoren zu den DAA-Molekülen der Endflächen sind, tragen zum Maximum bei $\tilde{\nu} = 3456,50 \text{ cm}^{-1}$ (4) bei. Bei $\tilde{\nu} = 3500,76 \text{ cm}^{-1}$ ist ein Maximum gelegen, dessen Intensität sich aus Beiträgen der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle des mittleren Sechseringes rekrutiert, die längs der Außenkanten des Stapels Donatoren zu

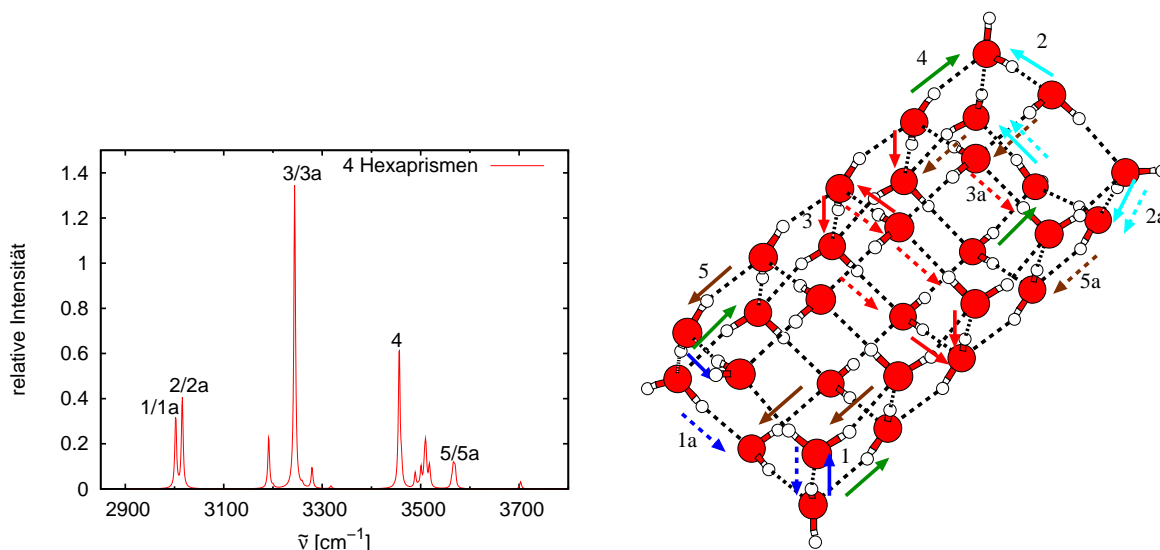


Abbildung 3.17: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des Hexaprismenstapels aus 30 Molekülen.

den benachbarten Sechseringen sind. Alle sechs Oszillatoren sind phasengleich. Das Maximum bei $\tilde{\nu} = 3510,51 \text{ cm}^{-1}$ erhält Beiträge von den sechs OH-Bindungen längs der Außenkanten des Stapels, die die Donatoren zum mittleren Sechsering sind. Alle sechs Oszillatoren sind phasengleich. Zwei Maxima bei $\tilde{\nu} = 3566,16 \text{ cm}^{-1}$ (5) und $\tilde{\nu} = 3570,47 \text{ cm}^{-1}$ (5a) sind den OH-Bindungen längs der Außenkanten des Stapels der DDA-Moleküle der Endflächen zuzuschreiben, wobei ersteres Maximum zur Endfläche korrespondiert, die gleichsinnig zu ihrem benachbarten Sechsering orientiert ist, während die Orientierung des benachbarten Sechseringes im anderen Falle gegensinnig ist. Innerhalb beider Dreiergruppen von Oszillatoren erfolgen die Schwingungen phasengleich.

5 Hexaprismen

Als größter Vertreter der hexagonalen Prismenstapel ist ein solcher bestehend aus fünf Prismen, d.h. 36 Molekülen, zu untersuchen. Von einer zur anderen Endfläche wechselt die Orientierung der homodromen Sechseringe dreimal, zwei gleichartig orientierte Sechseringe gefolgt von einem entgegengesetzter Orientierung; sodann wechselt die Orientierung erneut, und die folgenden beiden Sechseringe sind von identischer Orientierung, bis die Endfläche wieder durch einen entgegengesetzt orientierten Sechsering gegeben ist.

Ein eng benachbartes Maximumpaar am roten Rand des Spektrums (Abb. 3.18) liegt bei $\tilde{\nu} = 3003,82 \text{ cm}^{-1}$ (1) und $\tilde{\nu} = 3003,84 \text{ cm}^{-1}$ (1a). Beteiligt sind die OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Kanten der Endfläche deren benachbarter Sechsering dieselbe Orientierung aufweist wie sie selbst. Das nächste dicht beieinanderliegende Maximumpaar bei $\tilde{\nu} = 3016,12 \text{ cm}^{-1}$ (2) und $\tilde{\nu} = 3016,13 \text{ cm}^{-1}$ (2a) erhält seine Beiträge von den OH-Bindungen längs der Kanten der Endfläche, deren benachbarter Sechsering entgegengesetzt zum benachbarten Sechsering orientiert ist. Zu größeren Wellenzahlen folgen vier jeweils eng benachbarte Maxima. Ein Maximumpaar bei $\tilde{\nu} = 3202,39 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3202,40 \text{ cm}^{-1}$ ist das Resultat

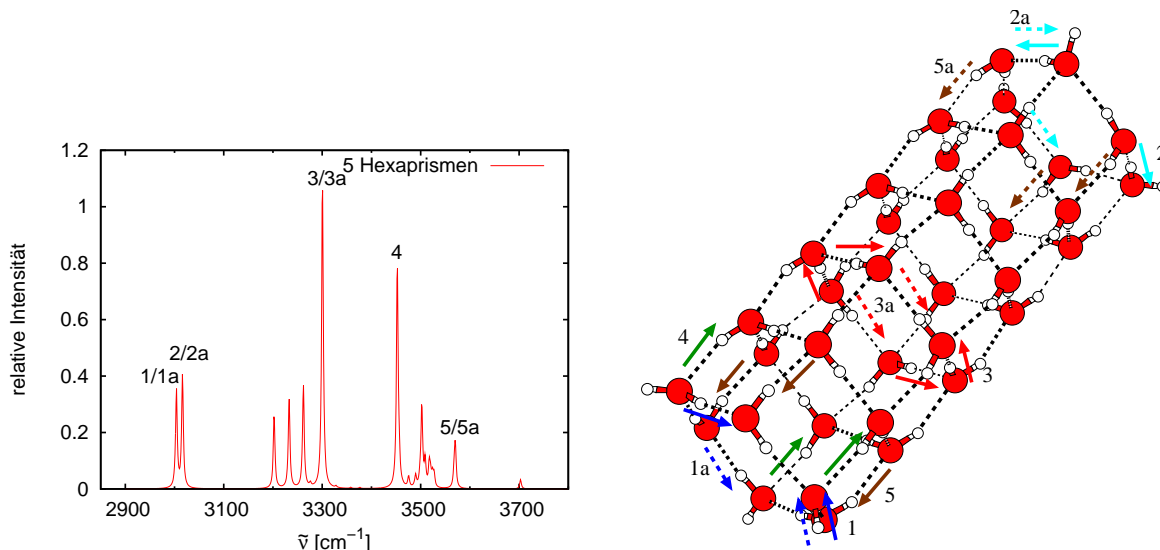


Abbildung 3.18: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des Hexaprismenstapels aus 36 Molekülen.

der Oszillationen der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle im Sechsering, der entgegengesetzt orientiert zu seiner benachbarten Endfläche ist. Das Maximumpaar bei $\tilde{\nu} = 3232,788 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3232,794 \text{ cm}^{-1}$ wird erzeugt durch die Oszillationen der OH-Bindungen im Sechsering, der gleichartig orientiert zu seiner benachbarten Endfläche ist. Das Maximumpaar bei $\tilde{\nu} = 3261,816 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3261,820 \text{ cm}^{-1}$ wird erzeugt durch die Oszillationen der OH-Bindungen in einem mittleren Sechsering, dessen einer Nachbar gleichartig und der andere gegensinnig orientiert ist. Das Maximumpaar bei $\tilde{\nu} = 3300,588 \text{ cm}^{-1}$ (3) und $\tilde{\nu} = 3300,593 \text{ cm}^{-1}$ (3a) wird erzeugt durch die Oszillationen der OH-Bindungen entlang der Kanten des Sechseringes, der als einziger zwei gegensinnig orientierte Nachbarn hat. Das einzelne Maximum bei $\tilde{\nu} = 3452,59 \text{ cm}^{-1}$ (4) geht auf die Oszillationen der drei Donatoren zu der Endfläche zurück, deren Nachbar dieselbe Orientierung wie sie besitzt; unter Berücksichtigung auch kleinerer Beiträge als sie der Schwellenwert erlaubt, tragen auch die Donatoren zur anderen Endfläche bei. Alle sechs OH-Bindungen oszillieren gleichphasig. In dem Paar eng benachbarter Maxima bei $\tilde{\nu} = 3570,00 \text{ cm}^{-1}$ (5) und $\tilde{\nu} = 3570,99 \text{ cm}^{-1}$ (5a) kommen die Oszillationen der DDA Moleküle längs der Außenkanten zum Ausdruck, bei kleinerer Wellenzahl sind es jene Bindungen, die zwischen der Endfläche und ihrem Nachbarn bestehen, die beide gleichsinnig orientiert sind, und bei größerer Wellenzahl solche, die zwischen der anderen Endfläche und deren entgegengesetzt orientierten Nachbarn bestehen.

3.3.4 gewinkelte Strukturen

Die Klasse der gewinkelten Strukturen soll als vereinfachtes Modell für Strukturen, die aus flächenverknüpften Kuben und Pentaprismen (globale Minima mit $n = 20, 22, 24$) aufgebaut sind, dienen. Allen dafür vorliegenden gewinkelten Strukturen gemeinsam ist ein einzelnes Pentaprisma, an das sich auf einer Seite ein kantenverknüpfter Kubus anfügt. In der mit 18 Molekülen kleinsten Formation dieser Klasse ist ein zweiter Kubus mit den Kanten der übernächsten

Seitenfläche des Pentaprismas verknüpft. Eine Erweiterung um jeweils vier Moleküle geschieht schrittweise durch stapelartiges Anfügen weiterer Kuben an lediglich einen der beiden Schenkel. So entsteht ein gewinkeltes Cluster, und folgende Benennungen sollen im Anschluß Anwendung finden: Als Endflächen sollen die beiden Viererringe bezeichnet werden, die den Abschluß der Kuben bilden. Ferner sei unter der inneren Krümmung die Seite des Clusters verstanden, in deren Richtung die Struktur geknickt ist. Schließlich soll diejenige Kante des Pentaprismas, die allein zu ihm gehört, die freie Kante des Pentaprismas heißen. Allen Mitgliedern dieser Strukturklasse ist gemeinsam, daß die Viererringe, der Endflächen sowie diejenigen Viererringe, die die Kuben mit dem Pentaprisma oder die Kuben miteinander verknüpfen, durchweg homodrom sind. Nur beim 18mer alterniert die Orientierung der Viererringe von einer Endfläche zur anderen. Das 22- und 26mer weisen durchweg Viererringe derselben Orientierung auf, während im 30mer die Orientierung der Viererringe innerhalb der Schenkel der gewinkelten Struktur dieselbe bleibt, aber von einem Schenkel zum anderen wechselt. Anders ist die Situation bei den beiden Fünferingen des zentralen Pentaprismas. Im 18mer, das in der vorliegenden Gestalt das globale Minimum darstellt, sind diese Fünferinge beide homodrom und gegensinnig orientiert, eine Eigenschaft, die nur noch vom 30mer geteilt wird. Die entsprechenden Ringe im 22- und 26mer sind nicht homodrom.

n	DAA	DDAA	DDAsym	DDAasym	DAAfrei
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
18	2969,48...3012,74	3108,29...3494,41	3486,62...3524,19	3562,42...3613,94	3704,99...3706,51
22	2972,27...2996,87	3075,31...3514,15	3476,00...3522,49	3555,89...3603,82	3703,71...3705,76
26	2972,70...2999,26	3066,83...3512,52	3473,98...3524,26	3556,81...3603,81	3703,46...3705,60
30	2976,60...3000,24	3085,50...3511,12	3515,21...3526,61	3556,21...3610,76	3703,83...3705,36

Tabelle 3.6: Zuordnung von Maxima des Infrarotspektrums zu Molekülen bestimmter Donator-/Akzeptorkonfiguration in gewinkelten Strukturen.

Eine Einteilung der Spektren der gewinkelten Strukturen ist in fünf Bereiche möglich (Tab. 3.6). Wieder lassen sich zwei Bereiche entsprechend den OH-Bindungen der DDA-Moleküle abgrenzen, die zum einen die Maxima ihrer symmetrischen zum anderen ihrer antisymmetrischen Streckschwingungen beinhalten. Eine Überschneidung gibt es zwischen den Spektralbereichen die zu den OH-Bindungen der DDAA-Moleküle gehören und denen, die die symmetrischen Streckschwingungen der OH-Bindungen der DDA-Moleküle beherbergen mit Ausnahme des Clusters mit $n = 30$. Diese Überschneidung ist sogar größenübergreifend. Im Bereich von $\tilde{\nu} = 2969,48 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3012,74 \text{ cm}^{-1}$ sind wieder die Maxima lokalisiert, die von den OH-Bindungen der DAA-Moleküle in den beiden Endflächen hervorgerufen werden. Das 30mer weist als einziges sowohl eine Endfläche auf, die einen identisch orientierten benachbarten Viererring besitzt als auch eine Endfläche mit entgegengesetzt orientiertem Nachbarn. Im Spektrum manifestiert sich dies in Gestalt zweier benachbarter Maxima. Intensitätsmaxima der frei in das Vakuum gerichteten OH-Bindungen der DAA-Moleküle lassen sich der Region zwischen $\tilde{\nu} = 3703,46 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3706,51 \text{ cm}^{-1}$ zuordnen. Zwischen diesen Spektralbereichen dehnt sich von $\tilde{\nu} = 3066,83 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3514,15 \text{ cm}^{-1}$ jener Bereich aus, in dem die mit den Streckschwingungen der OH-Bindungen der DDAA-Moleküle verbundenen Maxima lokalisiert sind. Entsprechend der zuvor erwähnten Möglichkeit, ihn weiter zu unterteilen, zerfällt der Spektralbereich korrespondierend zu den OH-Bindungen der DDA-Moleküle in einen von $\tilde{\nu} = 3473,98 \text{ cm}^{-1}$

bis $\tilde{\nu} = 3522,49 \text{ cm}^{-1}$, in dem auch die symmetrischen Streckschwingungen enthalten sind, sowie einen Bereich von $\tilde{\nu} = 3555,89 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3603,82 \text{ cm}^{-1}$, in dem sich die Beiträge antisymmetrischer Streckschwingungen finden. Der letztgenannte Spektralbereich enthält unabhängig von n stets ein einzelnes Maximum, das bei genauerer Betrachtung aus zwei eng benachbarten Maxima aufgebaut ist und verändert seine Lage im Spektrum mit variierendem n nicht nennenswert. Ebenfalls ohne nennenswerte Veränderung bleiben die Maxima, die an beiden Rändern der Spektren auf die OH-Bindungen der DAA-Moleküle zurückgehen. Ohne genauere Untersuchung zeigt sich der mittlere Spektralbereich bei allen n uneinheitlich, wenngleich stets aus der Masse der Maxima herausragende Spitzen zu gewärtigen sind. Bemerkenswert sind zwei kleinere Maxima, die in allen Spektren zu größeren Wellenzahlen als erste auf die von den OH-Bindungen der DAA-Moleküle in den Endflächen resultieren, folgen, sowie die am blauen Rande der Spektren gelegenen unmittelbar vor denen, die auf die freien OH-Bindungen der DAA-Moleküle zurückgehen. Erstere ändern ihre Position im Spektrum stärker als letztere mit sich änderndem n , nämlich zwischen $\tilde{\nu} = 3108,29 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3066,83 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\tilde{\nu} = 3613,94 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3603,81 \text{ cm}^{-1}$. Ihre Ursache haben diese Maxima in zwei OH-Bindungen, die als Donator vom bzw. Akzeptor zum DDAA-Molekül gehören, das die Ecke einer vom Pentaprisma und einem Kubus geteilten Fläche gehört, respektive den Oszillationen der OH-Bindung des DDAA-Moleküls längs der freien Kante des Pentaprismas.

1,1 Kuben

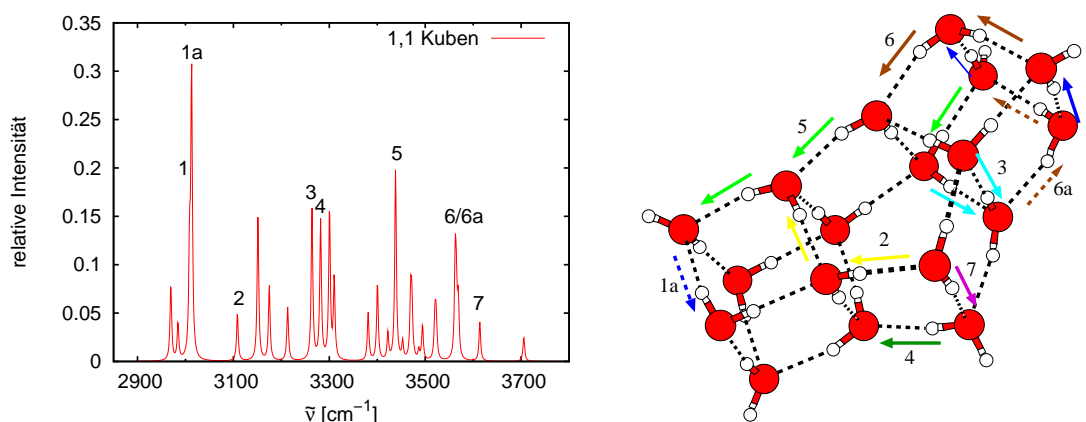


Abbildung 3.19: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden der gewinkelten Struktur aus 22 Molekülen.

Am roten Rand des Spektrums (Abb. 3.19) bei $\tilde{\nu} = 3008,49 \text{ cm}^{-1}$ (1) und $\tilde{\nu} = 3012,74 \text{ cm}^{-1}$ (1a) befinden sich zwei Maxima, deren Ursprung in den Streckschwingungen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle in den Endflächen der Struktur zu finden ist. Dabei trägt zum Maximum bei größerer Wellenzahl nur die entsprechende OH-Bindung eines DDA-Moleküls bei. Ein weiteres Maximum bei $\tilde{\nu} = 3108,29 \text{ cm}^{-1}$ (2) stammt von den OH-Bindungen zweier DDAA-Moleküle, die einen Kubus mit dem Pentaprisma verknüpfen. DDAA-Moleküle, die das Pentaprisma mit dem anderen Kubus verbinden, sorgen mit den Oszillationen ihrer OH-Bindungen für ein weiteres Maximum bei $\tilde{\nu} = 3263,88 \text{ cm}^{-1}$ (3). Anschließend findet man bei $\tilde{\nu} = 3281,83 \text{ cm}^{-1}$ (4)

ein Maximum, welches auf die OH-Bindung des DAA-Moleküls in der freien Kante des Prismas zurückgeht. Bei $\tilde{\nu} = 3438,11 \text{ cm}^{-1}$ (5) hinterlassen die phasengleichen Streckschwingungen von OH-Bindungen mehrerer DDAA-Moleküle längs der Kanten der inneren Krümmung des Clusters ihre Signatur. Beiträge der antisymmetrischen Streckschwingungen der OH-Bindungen der beiden DDA-Moleküle einer der beiden Endflächen sorgen für benachbarte Maxima bei $\tilde{\nu} = 3562,67 \text{ cm}^{-1}$ (6) und $\tilde{\nu} = 3564,82 \text{ cm}^{-1}$ (6a). Schließlich existiert noch am blauen Rand des Spektrums bei $\tilde{\nu} = 3613,94 \text{ cm}^{-1}$ (7) ein Maximum, dessen Herkunft bei der OH-Bindung des DDA-Moleküls längs der freien Kante des Pentaprismas liegt.

Die 1,1-Kubenstruktur ist dem Stapel aus 3 Kuben vergleichbar, wobei der mittlere Kubus durch ein Pentaprisma ersetzt ist. Daher haben die Maxima (1/1a) sowie (6/6a), ihre Entsprechung in den Spektren der Kubenstapel. Sie gehen alle auf die OH-Bindungen der Wassermoleküle in den Viererringen der Endflächen der Struktur zurück. Die kleine Aufspaltung des Maximums (1/1a) von $\Delta\tilde{\nu} = 4,25 \text{ cm}^{-1}$ kann mit der Homodromiesituation begründet werden, in der sich die jeweiligen OH-Bindungen befinden. Bei den OH-Bindungen des Maximums (1) sind neben dem endständigen Viererring auch die beiden benachbarten Viererringe entlang deren Kante die Bindungen verlaufen, homodrom. Am Maximum (1a) ist lediglich eine OH-Bindung beteiligt, die entlang der gemeinsamen Kante des zweiten endständigen Viererrings und eines nichthomodromen Viererrings verläuft. Für die Maxima (6/6a) erscheint die Aufspaltung von $\Delta\tilde{\nu} = 2,15 \text{ cm}^{-1}$ dadurch begründbar, daß sich die OH-Bindung des Maximums (6) auf der Seite der inneren Krümmung und die des Maximums (6a) auf der Seite der äußeren Krümmung der Struktur befindet. Das Maximum (7) ist in seiner Umgebung am ehesten dem Maximum (4) im einfachen Pentaprisma zu vergleichen, mit $\tilde{\nu} = 3613,94 \text{ cm}^{-1}$ zu $\tilde{\nu} = 3606,80 \text{ cm}^{-1}$ ist die Blauverschiebung nur gering. Alle anderen Maxima sind wegen der von allen stapelartigen Strukturen abweichenden geometrischen Bedingungen (Flächenverknüpfung zwischen Kuben und Pentaprisma) als spezifisch für die Klasse der gewinkelten Strukturen anzusehen.

1,2 Kuben

Durch Anfügen eines Kubus an einen Schenkel des vorangenannten Clusters mit $n = 18$ wird die Struktur um vier Moleküle auf insgesamt 22 vergrößert.

Das Spektrum (Abb. 3.20) des vorliegenden Vertreters hat zwei eng benachbarte Maxima bei $\tilde{\nu} = 2996,71 \text{ cm}^{-1}$ (1) und $\tilde{\nu} = 2996,87 \text{ cm}^{-1}$ (1a), deren Ursprung die OH-Bindungen der DAA-Moleküle in den Endflächen sind. Weiter zu größeren Wellenzahlen schließt sich bei $\tilde{\nu} = 3075,31 \text{ cm}^{-1}$ (2) ein Maximum an, das von den OH-Bindungen zweier DDAA-Moleküle herrührt, die den längeren Schenkel der gewinkelten Struktur mit dem zentralen Pentaprisma verbinden. Das Maximum bei $\tilde{\nu} = 3216,13 \text{ cm}^{-1}$ (3) bezieht seine Beiträge von den OH-Bindungen mehrerer DDAA-Moleküle im langen Schenkel der Struktur, die parallel zu den Kanten der homodromen Viererringe verlaufen. Weiter in Richtung zum blauen Ende des Spektrums befinden sich drei benachbarte Maxima bei $\tilde{\nu} = 3284,69 \text{ cm}^{-1}$ (4), $\tilde{\nu} = 3288,77 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3294,64 \text{ cm}^{-1}$ (5). Letzteres resultiert aus OH-Bindungen von DDAA-Molekülen, die denen gegenüberliegen, die das Maximum (2) hervorrufen. Zwei OH-Bindungen von DDAA-Molekülen längs einer Kante der inneren Krümmung bewirken mit ihren Oszillationen ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3405,68 \text{ cm}^{-1}$ (6). Bei $\tilde{\nu} = 3559,46 \text{ cm}^{-1}$ (7) und $\tilde{\nu} = 3561,55 \text{ cm}^{-1}$ (7a) liegen zwei Maxima, die von den OH-Bindungen der DDA-Moleküle in den Endflächen der Struktur herrühren. Und mit einem Maximum bei $\tilde{\nu} = 3603,82 \text{ cm}^{-1}$ (8) ist die Signatur der OH-Bindung des DDA-Moleküls längs der freien Kante des Prismas zu finden.

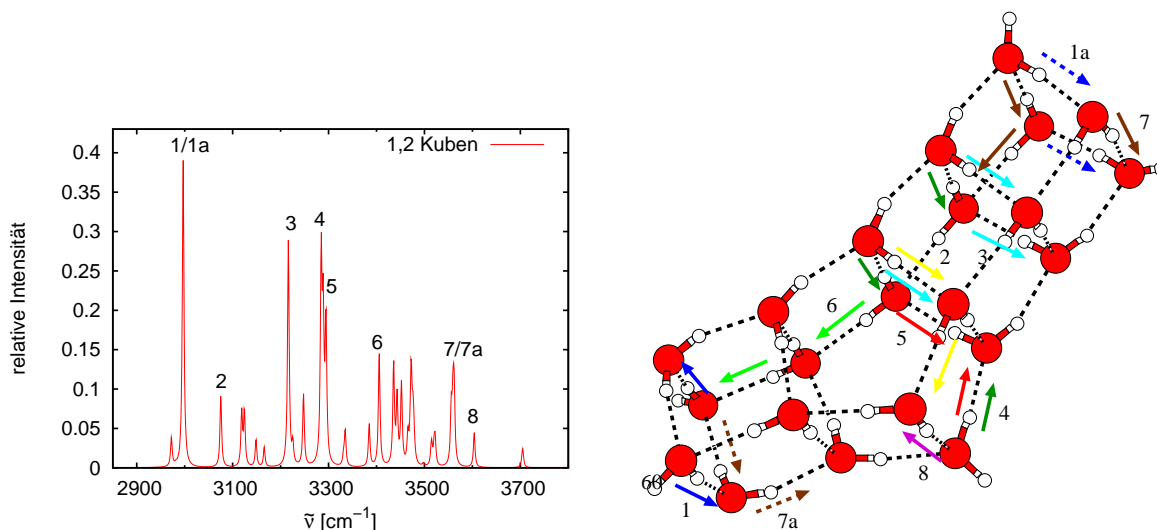


Abbildung 3.20: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden der gewinkelten Struktur aus 22 Molekülen.

Mit dem Ausbau eines Schenkels auf die Länge von 2 Kuben bleibt das Spektrum durchaus qualitativ dem der 1,1-Struktur ähnlich. Die Intensitätsmaxima (1/1a) und (7/7a), die denen entsprechen, die auch in den Kubenstapeln auftreten, sind weiterhin vorhanden, und die Aufspaltungen von $\Delta\tilde{\nu} = 0,16 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\tilde{\nu} = 2,09 \text{ cm}^{-1}$ fallen sehr klein aus. Zwar ist die Homodromiesituation an beiden Endflächen gleich, doch ist die Phasenlage der an (1) und (1a) beteiligten OH-Bindungen verschieden. Die relative Lage innerhalb des jeweiligen Viererringes sowie die unterschiedliche Anzahl der an den beiden Maxima beteiligten OH-Bindungen kann für die Aufspaltung (7/7a) verantwortlich gemacht werden. Als weitere Konstante begegnet einem hier das Maximum (8), das dem Maximum (7) in den 1,1-Kuben entspricht. Die OH-Bindungen des Maximums (3) befinden sich in einem Viererring, der selbst zwei benachbarte Viererringe aufweist, was der Konstellation der OH-Bindungen im mittleren Viererring des 12er Kubenstapels entspricht. Während hier das Maximum bei $\tilde{\nu} = 3216,13 \text{ cm}^{-1}$ liegt, findet man es im Kubenstapel bei $\tilde{\nu} = 3276,00 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3276,09 \text{ cm}^{-1}$. Bei einer Rotverschiebung von etwa 80 Wellenzahlen ist eine Ähnlichkeit der beiden Konstellationen eher abzulehnen. Schließlich ist bei den 1,2-Kuben noch eine weitere OH-Bindung beteiligt, die entlang einer gemeinsamen Kante eines Vierer- und eines Fünfertringes verläuft. Beim Maximum (2) besteht durchaus eine Verwandtschaft zwischen 1,1-Kuben und 1,2-Kuben. Bei der Betrachtung der beiden Viererringe, die die freie Kante gemeinsam haben, fällt auf, daß im Falle von 1,1-Kuben beide homodrom, im Falle von 1,2-Kuben beide nichthomodrom sind. Bezüglich der Maxima (4), (5) und (6) ist davon auszugehen, daß sie in Lage und Intensität stark von der einzigartigen Konfiguration der Struktur aus 1,2-Kuben beeinflusst werden aber als charakteristisch für die Klasse der gewinkelten Strukturen einzustufen sind.

1,3 Kuben

Im Spektrum (Abb. 3.21) des vorliegenden Vertreters der Struktur mit 26 Molekülen befinden sich zwei dicht benachbarte Maxima bei $\tilde{\nu} = 2997,22 \text{ cm}^{-1}$ (1) und $\tilde{\nu} = 2999,26 \text{ cm}^{-1}$

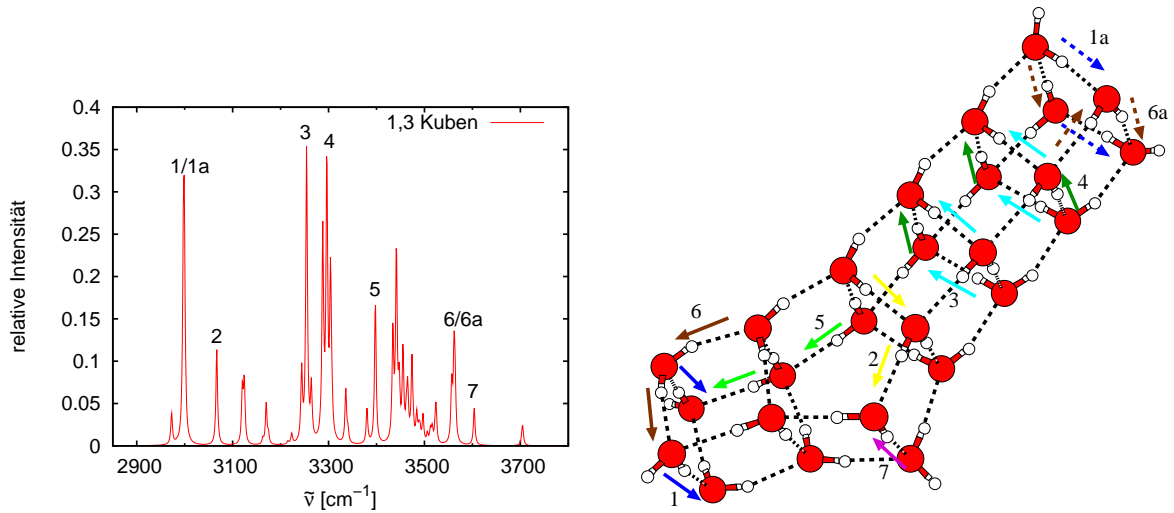


Abbildung 3.21: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden der gewinkelten Struktur aus 26 Molekülen.

(1a). Ihre Urheber finden sich in den OH-Bindungen der DAA-Moleküle in Längsrichtung der Endflächen. Bei größerer Wellenzahl mit $\tilde{\nu} = 3066,83 \text{ cm}^{-1}$ (2) ist ein einzelnes Maximum gelegen, das auf die OH-Bindungen zweier DDAA-Moleküle zurückgeht, die das Pentaprisma mit dem längeren Schenkel der Struktur verbinden. Eine weitere Gruppe von Maxima mit zwei besonders großen bei $\tilde{\nu} = 3254,22 \text{ cm}^{-1}$ (3) und $\tilde{\nu} = 3296,43 \text{ cm}^{-1}$ (4) folgt in Richtung zum blauen Ende des Spektrums. Dasjenige bei kleinerer Wellenzahl hat seinen Ursprung in den OH-Bindungen der DDAA-Moleküle im längeren Schenkel der Struktur, die dort längs der Außenkanten der homodromen Viererringe liegen. Ebenfalls in diesen Viererringen befinden sich die OH-Bindungen des Maximums bei $\tilde{\nu} = 3296,43 \text{ cm}^{-1}$, jedoch sind dies die anderen Seitenpaare dieser Ringe. OH-Bindungen der DDAA-Moleküle längs einer Kante der inneren Krümmung der Struktur haben ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3397,62 \text{ cm}^{-1}$ (5) zur Folge. Dann gibt es noch zwischen $\tilde{\nu} = 3556,81 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3564,12 \text{ cm}^{-1}$ eine Gruppe von Maxima. Deren beiden größten sind bei $\tilde{\nu} = 3556,81 \text{ cm}^{-1}$ (6) und $\tilde{\nu} = 3561,45 \text{ cm}^{-1}$ (6a) gelegen und stammen von den OH-Bindungen der DDA-Moleküle in den Endflächen der Struktur. Am blauen Ende des Spektrums schließt sich dann ein einzelnes Maximum bei $\tilde{\nu} = 3603,81 \text{ cm}^{-1}$ (7) an, bewirkt durch die Oszillation der OH-Bindung des DDA-Moleküls längs der freien Kante des Pentaprismas.

Der qualitative Unterschied des Spektrums der 1,3-Kuben zu dem der 1,2-Kuben ist nicht groß. Es treten weiterhin die mit den Kubenstapeln gemeinsamen Maxima (1/1a) und (6/6a) auf mit Aufspaltungen zwischen den Maxima, die für (1/1a) bei $\Delta\tilde{\nu} = 2,04 \text{ cm}^{-1}$ an der Homodromiesituation liegen. Für (6/6a) beträgt die Aufspaltung $\Delta\tilde{\nu} = 4,64 \text{ cm}^{-1}$, und es ist festzustellen, daß an (6) zwei, an (6a) jedoch drei OH-Bindungen beteiligt sind. Außerdem bleiben die Maxima zu (2) und (7) präsent, die jeweils beteiligten OH-Bindungen sind bei den kleineren gewinkelten Strukturen wiederzufinden (7) in der Struktur aus 1,2 Kuben als (8). Eine Analogie in der geometrischen Umgebung der OH-Bindungen, die das Maximum (3) hervorrufen, kann beim 16er Kubenstapel für die dortigen Maxima (2/2a) gefunden werden. Beträgt die Differenz hier zwischen (3) und (4) $\Delta\tilde{\nu} = 42,21 \text{ cm}^{-1}$, liegt im Kubenstapel eine Differenz von $\Delta\tilde{\nu} = 58,27 \text{ cm}^{-1}$ vor. Eine Verwandtschaft zwischen diesen Maxima bei den verschiedenen Clusterstrukturen ist

hier eher akzeptabel als zwischen 1,2-Kuben und dem 12er Kubenstapel.

1,4 Kuben

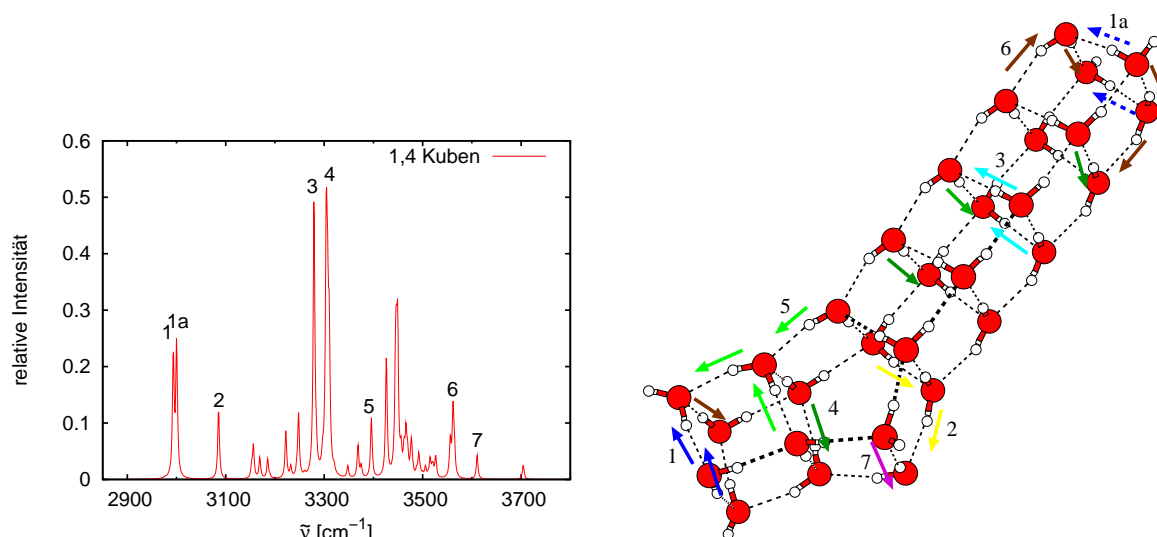


Abbildung 3.22: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden der gewinkelten Struktur aus 30 Molekülen.

Als größte Struktur dieser Klasse liegt das 30mer vor. In dessen Spektrum (Abb. 3.22) beginnen die Maxima am roten Ende mit zwei benachbarten Maxima bei $\tilde{\nu} = 2993,50 \text{ cm}^{-1}$ (1) und $\tilde{\nu} = 3000,24 \text{ cm}^{-1}$ (1a), jeweils als Folge der Streckschwingungen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle in den Endflächen. Das Maximum bei kleinerer Wellenzahl stammt aus der Endfläche des kurzen Schenkels, das andere von der Endfläche des langen Schenkels; wobei die zu den Endflächen benachbarten Viererringe jeweils dieselbe Orientierung aufweisen. Im Anschluß findet sich ein einzelnes Maximum bei $\tilde{\nu} = 3085,50 \text{ cm}^{-1}$ (2), an dessen Entstehung die OH-Bindungen zweier DDAA-Moleküle beteiligt sind, die das Pentaprisma mit dem langen Schenkel verbinden. Als nächstes sind die beiden größten Maxima des Spektrums zu erkennen, die bei $\tilde{\nu} = 3279,35 \text{ cm}^{-1}$ (3) und innerhalb einer eng beieinanderstehenden Dreiergruppe von Maxima bei $\tilde{\nu} = 3304,26 \text{ cm}^{-1}$ (4), $\tilde{\nu} = 3306,98 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3310,25 \text{ cm}^{-1}$ lokalisiert sind. Beide größten Maxima beziehen ihre Beiträge von den OH-Bindungen der DDAA-Moleküle längs der Kanten der homodromen Viererringe im langen Schenkel, am Maximum bei $\tilde{\nu} = 3306,98 \text{ cm}^{-1}$ ist auch eine entsprechende Bindung im kurzen Schenkel beteiligt. Das nächste Maximum bei $\tilde{\nu} = 3395,92 \text{ cm}^{-1}$ (5) geht wieder auf das Konto von OH-Bindungen der DDAA-Moleküle längs der Außenkanten der inneren Krümmung des Clusters. Im Spektralbereich zwischen $\tilde{\nu} = 3556,21 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3564,68 \text{ cm}^{-1}$ sind die den antisymmetrischen Streck-schwingungen der DDA-Moleküle in den Endflächen entsprechenden Maxima anzutreffen, deren größtes Maximum bei $\tilde{\nu} = 3561,82 \text{ cm}^{-1}$ (6) gelegen ist. Letztes Maximum dieses Spektrums ist das bei $\tilde{\nu} = 3610,68 \text{ cm}^{-1}$ (7), das der OH-Bindung des DAA-Moleküls in der freien Kante des Pentaprismas zuzuordnen ist.

Schließlich bleibt auch bei 1,4-Kuben die Gestalt des Spektrums mit der der anderen gewinkelten

Strukturen zwanglos vergleichbar. Wiederkehrend sind die Maxima (1/1a) mit einem Abstand von $\Delta\tilde{\nu} = 6,74 \text{ cm}^{-1}$ und (6) denen aus den Kubenstapeln vergleichbar. Bei gleicher Homodromiesituation für die OH-Bindungen der Maxima (1/1a) könnte hier die Kopplung aufgrund der großen Distanz zwischen den Endflächen schwächer sein und die Aufspaltung bedingen. Auch die Maxima (2) und (7) sind als charakteristisch für die gewinkelten Strukturen bezüglich Lage und relativer Intensität anwesend. Bei den übrigen Maxima (3), (4) und (5) kann wieder davon ausgegangen werden, daß sie zwar typisch für die gewinkelte Strukturen sind, aber bezüglich Lage im Spektrum und Intensität auf die Einzigartigkeit der vorliegenden Struktur zurückzuführen sind.

3.3.5 Die größten globalen Minimalstrukturen aus Kuben und Pentaprismen

n	DAA	DDAA	DDAsym	DDAasym	DAAfrei
	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$
22	2959,23...2993,96	3250,34...3506,23	3492,63...3522,05	3544,23...3565,30	3703,95...3706,70
20	2977,40...3005,70	3070,12...3491,91	3491,91...3510,75	3553,81...3567,65	3705,32...3706,36
24	2976,40...2999,88	3072,06...3491,19	3491,19...3512,63	3554,89...3567,45	3704,56...3706,60

Tabelle 3.7: Zuordnung von Maxima des Infrarotspektrums zu Molekülen bestimmter Donator-/Akzeptorkonfiguration in den globalen Minima mit $n = 20, 22, 24$, bei $n=24$ Beitrag eines einzelnen DDA-Moleküls bei $\tilde{\nu} = 3448, 18 \text{ cm}^{-1}$.

Die gewinkelten Strukturen haben bereits vor Augen geführt, daß selbst eine übersichtliche Anordnung kantenverknüpfter Kuben und Pentaprismen in ihren Spektren zwar wiederkehrende signifikante Maxima aufzuweisen hat, aber eine Zuordnung in umgekehrter Richtung Spektrum \rightarrow Clusterstruktur praktisch nicht möglich ist. Mit den globalen Minima des 20-, 22- und 24mers liegen die größten Minimalstrukturen vor, die ausschließlich aus Kuben und Pentaprismen zusammengesetzt sind. Im Vergleich zu den Kubenstapeln und gewinkelten Strukturen sind die Bausteine hier in zwei Raumrichtungen miteinander kanten- bzw. flächenverknüpft. Fünf Spektralbereiche lassen sich hier voneinander abgrenzen (Tab. 3.7). Zunächst zwei Bereiche, die den OH-Bindungen der DAA-Moleküle zuzuordnen sind. Bei kleinen Wellenzahlen bis $\tilde{\nu} = 3005,70 \text{ cm}^{-1}$ sind dies jene Bindungen, die entlang von Ringkanten verlaufen; der Bereich von $\tilde{\nu} = 3703,95 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3706,70 \text{ cm}^{-1}$ umfaßt wieder die freien OH-Bindungen der DAA-Moleküle. Eingerahmt von diesen Spektralbereichen liegen drei weitere Regionen, in denen von kleineren zu größeren Wellenzahlen die Maxima angesiedelt sind, die zu den OH-Bindungen der DDAA-Moleküle und denen der DDA-Moleküle gehören. Der letztgenannte Spektralbereich zerfällt weiter in einen, der die Maxima der symmetrischen Streckschwingungen bei kleineren und solche der antisymmetrischen Streckschwingungen bei größeren Wellenzahlen enthält. Überschneidungen der Spektralbereiche gibt es bei allen drei Clustern, nämlich zwischen dem Bereich, der auf die OH-Bindungen der DDAA-Moleküle zurückgeht und dem, der zu den OH-Bindungen der DDA-Moleküle bei kleineren Wellenzahlen gehört. Das 24mer ist ein um einen flächenverknüpften Kubus erweitertes 20mer. Diese strukturelle Ähnlichkeit schlägt sich auch in der globalen Gestalt ihrer Spektren nieder. Die Grenzen der einzelnen Spektralbereiche weichen um kaum 2 Wellenzahlen bzw. 6 Wellenzahlen bei den am weitesten im Roten gelegenen Spektralbereichen voneinander ab; eine in bezug auf die Gesamtbreite der einzelnen Spektren von über 1000

Wellenzahlen oder $\simeq 180$ Wellenzahlen verschobener Wert in bezug auf die im Roten gelegene Grenze des Spektralbereiches der DDAA-Moleküle beim 22mer vernachlässigbar kleiner Wert.

Globales Minimum des 20mers

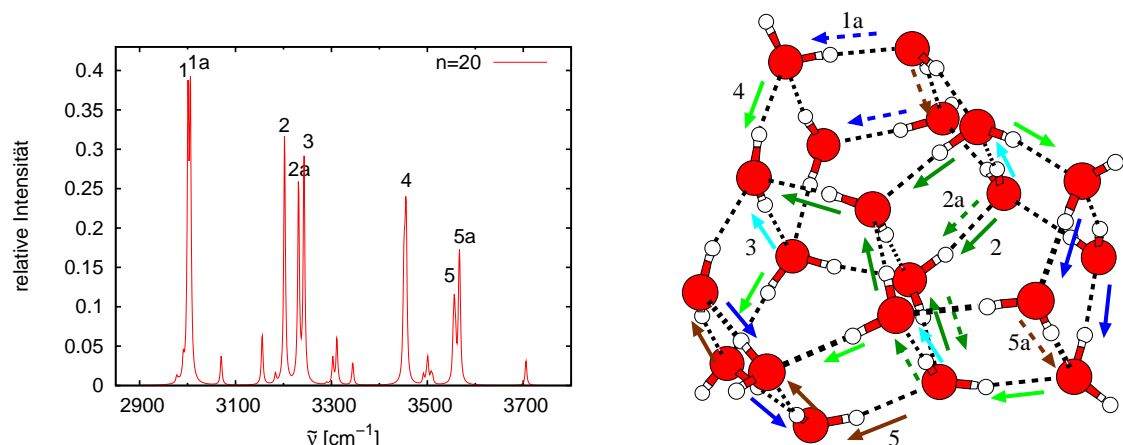


Abbildung 3.23: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des globalen Minimums $n = 20$.

Das globale Minimum des Dodekamers verknüpft mit drei Pentaprismen Substrukturen hoher Symmetrie. Wiewohl mit 20 Molekülen eine stapelartige Anordnung aus Pentaprismen geometrisch möglich ist, liegt hier eine über die Viererringe flächenverknüpfte Konfiguration vor. Die allen drei Pentaprismen gemeinsame Kante sei hier als Dachkante und die gegenüberliegenden Flächen als Basisflächen der Pentaprismen bezeichnet. Längs der Mantelfläche der Struktur gibt es dort, wo jeweils zwei Pentaprismen aneinanderstoßen, Einschnürungen, die als Taillen bezeichnet werden sollen.

Am roten Rand des Spektrums (Abb.3.23) finden sich zwei benachbarte Maxima bei $\tilde{\nu} = 3000,90 \text{ cm}^{-1}$ (1) und $\tilde{\nu} = 3005,70 \text{ cm}^{-1}$ (1a). Es handelt sich dabei um die Signaturen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Kanten der drei Basisflächen. Beide OH-Bindungen jeder Basisfläche oszillieren jeweils phasengleich. Ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3202,29 \text{ cm}^{-1}$ (2) bezieht seine Beiträge von den OH-Bindungen innerhalb der beiden Deckflächen der Struktur, die die Enden der Dachkante mit den sechs Molekülen in den drei Taillen des Clusters verbinden. Eine OH-Bindung hat allerdings einen Beitrag von weniger als dem Schwellenwert von 0,3. In der Nachbarschaft bei $\tilde{\nu} = 3231,36 \text{ cm}^{-1}$ ist ein Maximum (2a) lokalisiert, das seine Ursache in den Oszillationen der OH-Bindung längs einer Taille sowie zweier OH-Bindungen, die zwei Taillen mit der Dachkante verbinden, hat. Die drei OH-Bindungen in den Taillen der Struktur schwingen phasengleich, was in einem Maximum bei $\tilde{\nu} = 3242,81 \text{ cm}^{-1}$ (3) zum Ausdruck kommt. Weiter in Richtung zum blauen Ende des Spektrums liegt ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3456,24 \text{ cm}^{-1}$ (4). Ursächlich sind die OH-Bindungen der DDAA-Moleküle in den Taillen der Struktur, die längs der Außenkanten der beiden Deckflächen verlaufen. Ausgenommen davon ist eine Bindung, die nur einen geringeren Beitrag leistet. Die geometrische Situation der Außenkanten ist ähnlich der entlang der inneren Krümmung in den weiter oben betrachteten gewinkelten Strukturen. Schließlich sind noch zwei Maxima bei $\tilde{\nu} = 3556,27 \text{ cm}^{-1}$ (5) und $\tilde{\nu} = 3567,65 \text{ cm}^{-1}$ (5a)

zu bemerken, deren Verursacher verschiedene OH-Bindungen von DDA-Molekülen in den Ecken der Basisflächen sind.

Im Spektrum des 20mers treten 5 Intensitätsmaxima auf, von denen drei aufgespalten sind, nämlich (1/1a), (2/2a) und (5/5a). Davon sind (1/1a) sowie (5/5a) vergleichbar mit den Maxima, die von den OH-Bindungen der Moleküle in den endständigen homodromen Viererringen der Kubenstapel hervorgerufen werden. Die drei nach außen weisenden Viererringe des 20mers sind homodrom, die jeweils dazu benachbarten Viererringe sind es nicht. Betreffend die Maxima (1/1a) verlaufen die ursächlichen OH-Bindungen entlang gemeinsamer Kanten der nach außen gerichteten Viererringe und der Fünferinge. Der Unterschied ist in der Homodromiesituation der Fünferinge zu sehen. Die OH-Bindungen des Maximums (1) gehören zu nichthomodromen Fünferingen, wogegen die OH-Bindungen zu 1a zu homodromen Fünferingen gehören. Damit ist die Ursache für die Aufspaltung von (1/1a) mit $\Delta\tilde{\nu} = 4,80 \text{ cm}^{-1}$ gegeben. Bei der Ursache für die Aufspaltung der Maxima (5/5a) mit $\Delta\tilde{\nu} = 11,38 \text{ cm}^{-1}$ ist von der Lage und Anzahl der beteiligten OH-Bindungen auszugehen. Zum Maximum (5) trägt eine OH-Bindung längs des Umfangs der Bodenfläche der Gesamtstruktur bei, und beim Maximum (5a) verlaufen die OH-Bindungen zwar wie auch bei zwei Bindungen von (5) der Fall, entlang von Kanten, die die Boden- und Deckfläche miteinander verbinden, doch gehören sie bei (5a) nicht demselben Viererring an. Alle anderen Maxima dürfen als charakteristisch für die Struktur des 20mers angesehen werden. Zu den Maxima (3) und (4) existiert in den stapelartigen Strukturen aber auch in den gewinkelten Strukturen kein passendes Analogon, welches OH-Bindungen in vergleichbarer Umgebung aufweist. Endlich gehören zwar die den Maxima (2/2a) zugrundeliegenden OH-Bindungen zu denselben Viererringen, doch unterscheiden sich beide in der Beteiligung der OH-Bindungen. Dann kommt die Zugehörigkeit zu einem bestimmten der drei Vierer- und Fünferinge zum Tragen, die individuell homodrom und nichthomodrom sind. Die Ursache für die Aufspaltung des Maximums liegt auf der Hand und beträgt $\Delta\tilde{\nu} = 29,07 \text{ cm}^{-1}$.

Globales Minimum des 22mers

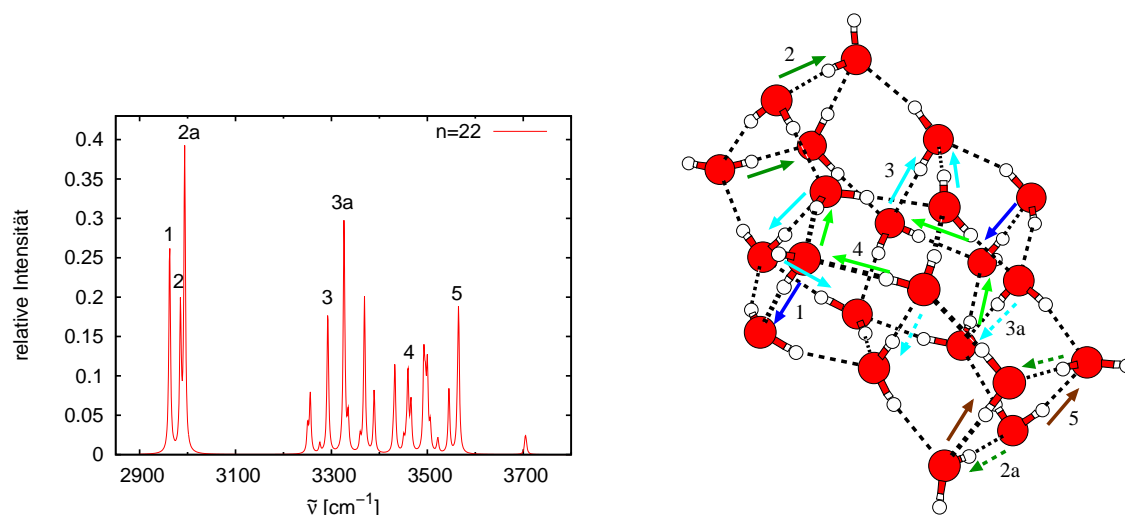


Abbildung 3.24: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des globalen Minimums $n = 22$.

Im 22mer sind je zwei Kuben und Pentaprismen miteinander flächenverknüpft. Eine gemeinsame Kante wie beim Dodekamer ist nicht vorhanden, denn die Anwesenheit dieser zentralen Wasserstoffbrücke macht zwei fünffach koordinierte Wassermoleküle erforderlich. Aus Kontinuitätsgründen seien die dieser abwesenden Bindung gegenüberliegenden Flächen der beiden Pentaprismen als deren Basisflächen bezeichnet.

Am roten Rand des Spektrums (Abb. 3.24) sind drei Maxima zu erkennen, die sich bei $\tilde{\nu} = 2962,64 \text{ cm}^{-1}$ (1), $\tilde{\nu} = 2985,16 \text{ cm}^{-1}$ (2) sowie $\tilde{\nu} = 2993,96 \text{ cm}^{-1}$ (2a) befinden. Das am weitesten in Richtung Rot gelegene Maximum ist die Folge der phasengleichen Streckschwingungen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der außenliegenden Kanten der beiden Kuben. Die beiden anderen Maxima sind das Resultat der Oszillationen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Kanten der Basisflächen beider Pentaprismen. Weiter zu größeren Wellenzahlen lassen sich zwei Maxima finden, zu denen die OH-Bindungen der DDAA-Moleküle im zentralen Areal des Clusters beitragen. Es sind dies, bei $\tilde{\nu} = 3292,43 \text{ cm}^{-1}$ (3) eines, zu dem die OH-Bindungen längs der gemeinsamen Kanten eines Pentaprismas mit beiden Kuben, sowie die OH-Bindungen der beiden zentralen Moleküle der Deckflächen beitragen. Als nächstes findet sich ein Maximum, das, basierend auf den OH-Bindungen längs der gemeinsamen Kanten des anderen Pentaprismas mit den beiden Kuben bei $\tilde{\nu} = 3326,26 \text{ cm}^{-1}$ (3a) erscheint. Endlich hinterlassen die OH-Bindungen längs der mit den Deckflächen gemeinsamen Außenkanten der Kuben ein Intensitätsmaximum bei $\tilde{\nu} = 3459,55 \text{ cm}^{-1}$ (4), und die phasengleichen Streckschwingungen der OH-Bindungen der DDA-Moleküle in der Basisfläche eines der beiden Pentaprismen ein weiteres Maximum bei $\tilde{\nu} = 3565,30 \text{ cm}^{-1}$ (5).

In seiner Kombination aus Kuben und Pentaprismen ist das 22mer im Vergleich mit dem 20- und dem 24mer einzigartig. Intensitätsmaxima mit Wiedererkennungswert sind (2/2a) und (5). Sie sind bereits in den Spektren der Kubenstapel vorhanden. Die Ursache für die Aufspaltung von (2/2a) mit $\Delta\tilde{\nu} = 8,80 \text{ cm}^{-1}$ ist nicht in der näheren Umgebung der jeweils beteiligten OH-Bindungen zu finden. Zumindest die Homodromiesituation ist dieselbe. Allerdings sind die Kantenlängen (OO-Abstand) der beiden Viererringe, entlang derer Kanten die beteiligten OH-Bindungen verlaufen, nicht identisch. Die Kantenlänge längs der OH-Bindungen des Maximums (2) beträgt $2,7121 \text{ \AA}$ und die des anderen Seitenpaares dieses Viererrings $2,8851 \text{ \AA}$. Nachmessen am anderen Ende des Clusters ergibt eine Kantenlänge von $2,7070 \text{ \AA}$ längs der OH Bindungen, die das Maximum (2a) bewirken und senkrecht dazu findet man $2,8793 \text{ \AA}$. Unter Rückbesinnung auf den Kubus wird der subtile Unterschied zwischen OO-Distanzen einen entscheidenden Einfluß auf die Aufspaltung von Intensitätsmaxima ausüben, schließlich bewirkt er auch verschiedene geometrische Umgebungen der OH-Bindungen. Besonders ist das Maximum zu (1) mit seiner Lage am roten Rand des Spektrums. Derart rotverschobene Intensitätsmaxima sind nur noch in den pentaprisatischen Stapeln und bei verschiedenen Käfigen zu finden. Die in die Maxima (3/3a) involvierten OH-Bindungen verlaufen alle entlang der Kanten der beiden Kuben, die Teil dieses Clusters sind. Da sich die beiden Gruppen von OH-Bindungen sowohl in ihrer zahlenmäßigen Stärke als auch der geometrischen Umgebung unterscheiden, entsteht aber auch kein Widerspruch, wenn (3/3a) nicht als aufgespalten sondern als unabhängige Einzelmaxima aufgefaßt werden.

Globales Minimum des 24mers

Das globale Minimum des 24mers ist seiner Gestalt nach als Erweiterung des Dodekamers um einen Kubus aufzufassen. Bezüglich der Nomenklatur von Dachkante und Basisflächen sollen im

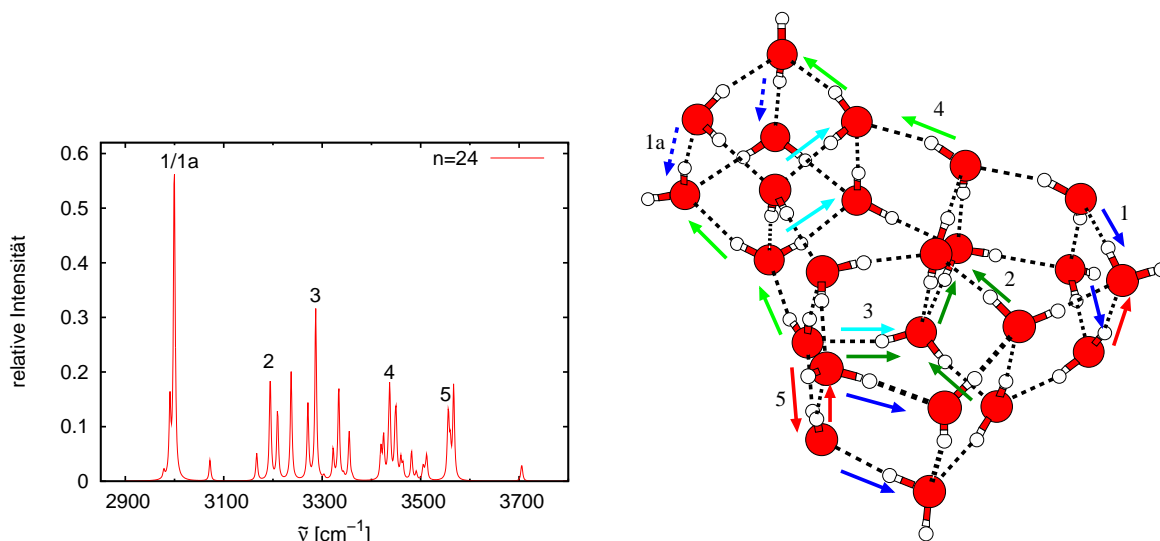


Abbildung 3.25: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des globalen Minimums $n = 24$.

folgenden dieselben Verabredungen wie zuvor beim Dodekamer gelten.

Im Spektrum (Abb. 3.25) sind bei $\tilde{\nu} = 2999,35 \text{ cm}^{-1}$ (1) und $\tilde{\nu} = 2999,88 \text{ cm}^{-1}$ (1a) zwei eng benachbarte Maxima gelegen, von denen das erstere seinen Ursprung in den OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Kanten der beiden freien Basisflächen der Pentaprismen hat. Letzteres entstammt den Oszillationen der OH-Bindungen der DDA-Moleküle der äußersten Fläche des Kubus. Die Streckschwingungen der OH-Bindungspaare jeder der drei Flächen sind phasengleich. Ein nächstes Maximum bei $\tilde{\nu} = 3194,50 \text{ cm}^{-1}$ (2) erhält Beiträge mehrerer OH-Bindungen von DDAA-Molekülen in den Deckflächen der Struktur, die von den schon beim Dodekamer beschriebenen Tailen zur Dachkante der drei Pentaprismen verlaufen. Zusammen mit einer OH-Bindung der zuvor beschriebenen Art bewirken zwei Bindungen des homodromen Viererrings, der den Kubus mit einem der Pentaprismen verbindet das Maximum bei $\tilde{\nu} = 3286,88 \text{ cm}^{-1}$ (3); die beiden letztgenannten OH-Bindungen oszillieren phasengleich. Zwei weitere Maxima bei $\tilde{\nu} = 3437,27 \text{ cm}^{-1}$ (4) und $\tilde{\nu} = 3556,48 \text{ cm}^{-1}$ (5) gehen zurück auf OH-Bindungen von DDAA-Molekülen längs der Außenkanten der Deckflächen im ersten Fall und im zweiten Fall auf drei OH-Bindungen von DDAA-Molekülen, von denen zwei zu demselben Molekül gehören und somit einen antisymmetrischen Streckschwingungsmodus beschreiben.

Die Strukturelle Verwandtschaft zwischen dem 20- und dem 24mer läßt erwarten Intensitätsmaxima zu finden, die gemeinsamen geometrischen Merkmalen der Cluster entspringen. Zuerst fallen jedoch die Maxima (1/1a) sowie (5) auf, die wieder in die Kategorie der schon bei den Kubenstapeln vorhandenen fallen. Verantwortlich sind erneut die OH-Bindungen von Molekülen der nach außen weisenden homodromen Viererringe. Die zu diesen Viererringen benachbarten Ringe mit gemeinsamer Kante entlang derer die OH-Bindungen verlaufen unterscheiden sich, denn es sind bei den OH-Bindungen des Maximums (1) durchweg nichthomodrome Fünferinge und bei den OH-Bindungen des Maximums (1a) homodrome Viererringe. Ungeachtet dessen ist die Aufspaltung mit $\Delta\tilde{\nu} = 0,53 \text{ cm}^{-1}$ nur gering. Unter den Maxima (2),(3),(4) ist (2) mit den (2/2a) im 20mer verwandt, die drei zentralen Viererringe sind beiden Clusterstrukturen gemein

$\tilde{\nu} = 3194,50 \text{ cm}^{-1}$ beim 24mer stehen $\tilde{\nu} = 3202,29 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3231,36 \text{ cm}^{-1}$ beim 20mer gegenüber. Dabei ist die Übereinstimmung mit dem Maximum des 20mers bei kleinerer Wellenzahl ist sehr gut. Ein Analogon zum Maximum (3) kann beim 20mer wegen der Abwesenheit eines Kubus nicht erwartet werden, und bei den gewinkelten Strukturen findet sich auch nichts Vergleichbares. Im Gegensatz dazu steht das Maximum zu (4). Dort ist es vergleichbar mit dem Maximum (6) bei 1,2-Kuben und dem Maximum (5) in allen anderen gewinkelten Strukturen. Mit $\tilde{\nu} = 3437,27 \text{ cm}^{-1}$ ist der Abstand zum entsprechenden Maximum der 1,1-Kuben bei $\tilde{\nu} = 3438,11 \text{ cm}^{-1}$ mit $\Delta\tilde{\nu} = 0,84 \text{ cm}^{-1}$ extrem gering. Am größten fällt die Differenz zum korrespondierenden Maximum der 1,4-Kuben bei $\tilde{\nu} = 3395,92 \text{ cm}^{-1}$ mit $\Delta\tilde{\nu} = 41,35 \text{ cm}^{-1}$ aus.

3.3.6 Strukturen mit Käfigen

n	DAA	DDAA	DDAsym	DDAasym	DAAfrei
	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$
17	2946,29...3027,87	3176,33...3553,15	3438,61...3496,82	3510,44...3556,97	3705,57...3706,98
19	2932,26...3140,99	2997,50...3509,54	3292,38...3509,54	3536,70...3599,42	3705,07...3709,40
23	2942,62...3154,73	2951,70...3515,75	3408,85...3515,75	3565,69...3590,62	3702,90...3708,87
28	2940,73...3031,46	3116,68...3537,31	3427,53...3520,94	3499,24...3585,39	3701,20...3705,84
21	2927,91...3022,52	3083,08...3494,30	3251,17...3508,98	3512,77...3589,75	3701,62...3707,80
25	2936,83...3219,53	2936,83...3479,87	3419,44...3532,51	3537,02...3594,17	3705,18...3708,39
26	2949,92...3025,63	2970,77...3491,68	3181,15...3515,59	3525,87...3583,77	3704,48...3707,33
27	2973,37...3321,73	2937,76...3533,99	3466,34...3562,02	3553,02...3604,71	3702,22...3707,57
29	2944,12...3226,81	2944,12...3513,27	3425,51...3533,27	3548,86...3580,43	3702,25...3707,76

Tabelle 3.8: Zuordnung von Maxima des Infrarotspektrums zu Molekülen bestimmter Donator-/Akzeptorkonfiguration in Käfigstrukturen.

Wieder ist eine Einteilung der Spektren in fünf Regionen möglich (Tab. 3.8). Es liegen ihnen die OH-Streckschwingungen der Bindungen der DDA-Moleküle am roten und blauen Rand des Spektrums zugrunde, die freien OH-Bindungen dabei im Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 3701,20 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3709,40 \text{ cm}^{-1}$. Dann können noch Bereiche unterschieden werden, in denen die mit den OH-Bindungen der DDAA-Moleküle verbundenen Maxima zu finden sind und zwei Bereiche, die den Oszillationen der OH-Bindungen der DDA-Moleküle zuzuordnen sind, wobei die symmetrischen Streckschwingungen bei kleineren, die antisymmetrischen Streckschwingungen bei größeren Wellenzahlen zu finden sind. Da sich einerseits der 17er-, 19er- und 21er-Käfig voneinander unterscheiden, andererseits die äußeren Anbauten im 23mer und dem 28mer wenig Ähnlichkeit untereinander aufweisen, ist es nicht sinnvoll, die Spektralbereiche miteinander zu vergleichen. Auch für die vier Cluster mit $n = 25, 26, 27, 29$ soll davon abgesehen werden. Lediglich die Maxima der freien OH-Bindungen sind in dem Bereich wiederzufinden, in dem sie auch bei allen weiter oben untersuchten Strukturen ihre Position hatten. Alle anderen Spektralbereiche variieren mit n stark, ohne daß ein allgemeines Muster zu erkennen wäre.

In den vorangegangenen Abschnitten war es zwar nicht möglich, die zugrundeliegende Clusterstruktur aus der Gestalt des OH-Streckschwingungsspektrums herauszulesen, wohl aber konnten einzelne Maxima Molekülen in speziellen geometrischen Umgebungen zugeordnet werden (z.B. DAA-Moleküle in Endflächen, OH-Bindung entlang der freien Kante des Pentaprismas in den gewinkelten Strukturen). Bei den Clusterstrukturen, die entweder als clathratartiger Käfig oder

als solcher mit zusätzlichen äußeren Anbauten vorliegen, soll neben der Diskussion der globalen Gestalt der Spektren das Augenmerk auf das zentrale Molekül gerichtet werden; dies unter dem Aspekt, ob wenigstens sein Vorhandensein anhand des Spektrums erkennbar ist. Unter den globalen Minimalstrukturen, die im Rahmen dieser Arbeit identifiziert werden konnten, befinden sich drei clathratartige Käfigstrukturen, und weitere sechs, die clathratartige Käfige als eindeutig identifizierbare Substrukturen enthalten. Speziell enthalten das 23- und das 28mer das 19mer als Substruktur. Desweiteren findet sich im 25-, 26-, 27- und 29mer eine sehr ähnliche Käfigstruktur aus 21 Molekülen, die durch äußere Anbauten in Form von Kuben und/oder Pentaprismen erweitert ist. Jedoch ist diese 21er Substruktur nicht identisch mit der Dodekaederstruktur des 21mers. Isoliert ist das 17mer, denn es tritt nicht als Substruktur größerer Cluster auf.

Bei den Käfigstrukturen ist die Symmetrie nicht von der prägnanten Art, wie es bei den stapelartigen Strukturen der Fall ist. Im Vordergrund der anschließenden Untersuchung steht die Frage nach der Signatur des zentralen Moleküls im Käfig, insbesondere, ob überhaupt seine eindeutige Identifikation zwischen den anderen Maxima des jeweiligen Spektrums möglich ist. Es wird sich zeigen, daß die Wahl eines Schwellenwertes für die Zuordnung zu einer Mode schwierig ist. Der bisher verwendete Wert von 0,3 stellt sicher, daß die Zahl der beteiligten Bindungen übersichtlich bleibt, wird aber dem durch die Käfigstruktur bedingten Einfluß der benachbarten Moleküle nicht notwendigerweise gerecht. Einerseits hat das zentrale Molekül sehr viel mehr nächste Nachbarn als etwa ein Molekül, das Teil eines Prismenstapels ist, andererseits können äußere Anbauten am Käfig zur Verzerrung der Käfigstruktur führen, d.h. auch wenn wie bei $n = 25, 26, 27, 29$ die Rumpfstruktur stets ein 21er-Käfig ist, ist es nicht derselbe, sondern lediglich ein fraglos ähnlicher. Insofern ist hier besonders zu betonen, daß die aufgrund des gewählten Schwellenwertes von 0,3 beschriebenen Moden mit Beteiligung mindestens einer der vier zentralen OH-Bindungen auch schwächere Beiträge der anderen zentralen OH-Bindungen erhalten können. Auf diese Weise können z.B. symmetrische oder antisymmetrische Streckschwingungen der OH-Bindungen des zentralen Moleküls bei einem Schwellenwert von 0,3 unerkannt bleiben, doch kann eine Verringerung des Schwellenwertes dazu führen, daß an dieser Mode noch weitere OH-Bindungen anderer Moleküle als beteiligt einzustufen sind. Dann aber kann das betreffende Maximum nicht mehr als charakteristisch für die OH-Bindungen des zentralen Moleküls kategorisiert werden. Um die Nomenklatur zu vereinheitlichen, seien die vier OH-Bindungen die Akzeptoren zum und Donatoren vom zentralen Molekül darstellen, gemeinsam als zentrale OH-Bindungen bezeichnet und gleichzeitig seien alle anderen OH-Bindungen der Clusterstruktur unter dem Attribut nichtzentral zusammengefaßt.

3.3.7 Strukturen mit 17er-Käfig als Basis

Der 17er-Käfig

Das 17mer ist die kleinste Struktur, die als globales Minimum einen Käfig mit einzelmem inneren Molekül aufweist. Bei $\tilde{\nu} = 2972,27 \text{ cm}^{-1}$ (1) befindet sich ein Maximum, das auf die OH-Bindungen zweier DAA-Moleküle zurückzuführen ist. Beide Moleküle sind jeweils Teil eines der beiden Sechseringe des Clusters, und die relevanten Bindungen verlaufen längs der Kanten der Ringe. Als nächstes ist ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 2996,82 \text{ cm}^{-1}$ (2) gelegen, welches seine Beiträge von den OH-Bindungen zweier DAA-Moleküle längs der Kanten eines oberflächlichen Fünferinges bezieht. Schließlich bewirken die Oszillationen einer OH-Bindung eines DDA-Moleküls in einem Fünfering ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3027,87 \text{ cm}^{-1}$ (3). In Richtung des blauen Endes des Spektrums schließen sich drei Maxima bei $\tilde{\nu} = 3176,33 \text{ cm}^{-1}$ (4), $\tilde{\nu} = 3200,98 \text{ cm}^{-1}$ (5) sowie

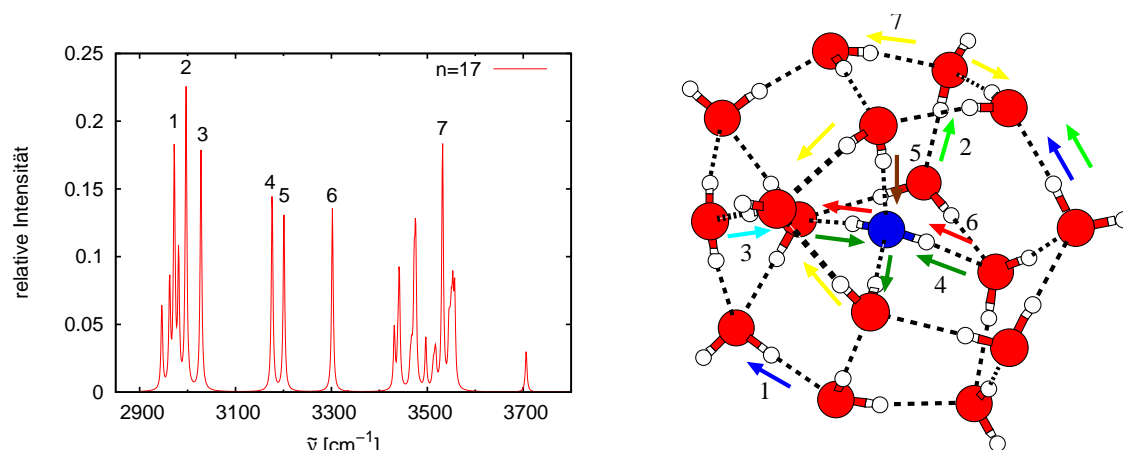


Abbildung 3.26: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des globalen Minimums $n = 17$.

$\tilde{\nu} = 3302,08 \text{ cm}^{-1}$ (6) an. An ihnen sind die Donatoren und Akzeptoren des zentralen Moleküls beteiligt; im Detail stellt sich das folgendermaßen dar: Dem ersten Maximum entspricht die symmetrische Streckschwingung der OH-Bindungen des zentralen Moleküls ergänzt um Oszillationen eines Akzeptors, das zweite Maximum wird gespeist von der Streckschwingung des zweiten Akzeptors. Die Tabelle A.1 offenbart jedoch, daß alle vier zentralen OH-Bindungen beitragen, wenngleich die Beiträge der anderen drei kleiner sind als der vorgelegte Wert 0,3. Ursächlich für das dritte Maximum ist die antisymmetrische Streckschwingung der OH-Bindungen des zentralen Moleküls. Ein großes Maximum bei $\tilde{\nu} = 3531,71 \text{ cm}^{-1}$ (7) bezieht seine Beiträge von OH-Bindungen mehrerer DDAA-Moleküle längs der Kanten eines Vierer- und eines der beiden Sechseringe. Mit einer kleineren Schwelle als 0,3 wäre erkennbar, daß am Maximum bei $\tilde{\nu} = 3200,98 \text{ cm}^{-1}$ alle vier zentralen OH-Bindungen beteiligt sind; weitere Maxima würden ihre Intensität ebenfalls von diesen OH-Bindungen beziehen.

Insgesamt sieben Maxima sind auf die zu ihnen beitragenden OH-Bindungen analysiert worden. Dabei gehen die Maxima (1), (2), (3) und (7) auf OH-Bindungen zurück, die entlang der Kanten der Käfighülle verlaufen. Bemerkenswert ist die Lage der Maxima (4), (5), (6), denen OH-Bindungen zugrunde liegen, die mit dem zentralen Molekül in Verbindung stehen, in einem Bereich des Spektrums von $\tilde{\nu} = 3027,87 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3431,05 \text{ cm}^{-1}$, in dem sich keine weiteren Maxima befinden. Dies gibt Anlaß zu der Vermutung, daß diese Gestalt des IR-Spektrums charakteristisch für clathratartige Käfige ist. Dazu sei auf die Tabellen im Anhang (A.1, S. 261 ff.) verwiesen. Dort ist zu erkennen, daß es generell bei den clathratartigen Käfigen einige Moden mit signifikanter Intensität gibt, zu denen fast ausschließlich die vier zentralen OH-Bindungen beitragen, andererseits aber die zentralen OH-Bindungen an einer weiteren Zahl von Moden beteiligt sind, zu denen auch andere OH-Bindungen beitragen. Die Maxima der OH-Bindungen des zentralen Moleküls sind somit auffindbar aber nicht als charakteristisch anzusehen, wie z.B. verschiedene OH-Bindungen in den stapelartigen Strukturen.

3.3.8 Strukturen mit 19er-Käfig als Basis

Das globale Minimum des 17mers ist der einzige Vertreter von Strukturen, die einen aus 17 Molekülen bestehenden Käfig enthalten. Das ist anders, wenn man sich den Strukturen zuwendet, die einen Käfiganteil enthalten, der aus 19 Molekülen besteht (Abb. 2.22, S. 107 und Tab. 2.3, S. 108). Trivialerweise gehört dazu das 19mer selbst, sowie das 23mer und das 28mer. Davon ist der Käfiganteil des 23mers dem 19er Käfig als ähnlich einzustufen, wenn man als Kriterium das Muster aus Vierer-, Fünfer- und Sechseringen annimmt. Hinsichtlich dieses Kriteriums hat der Käfiganteil des 28mers eine andere Gestalt. Die Gestalt des Sauerstoffgerüsts des Käfiganteils, kann auf einem anderen oberflächlichen Ringmuster, auf durch Ausstülpungen und äußere Anbauten des Käfiganteils oder deren am Käfiganteil hervorgerufenen Verzerrungen beruhen. Nicht zuletzt bleiben noch die unterschiedlichen Orientierungen der Moleküle, die dafür sorgen, daß die OH-Bindungen des zentralen Moleküls der unterschiedlichen Käfiganteile sich in verschiedenen geometrischen Situationen befinden. Es ist davon auszugehen, daß dies nicht unerheblich die Gestalt der Spektren beeinflußt.

Der 19er-Käfig

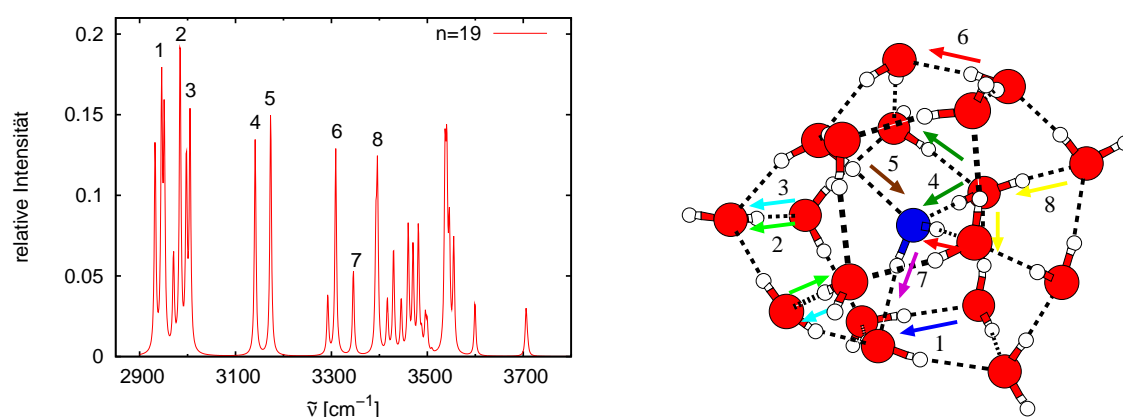


Abbildung 3.27: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des globalen Minimums $n = 19$.

Mit 19 Molekülen ist der nächstgrößere Cluster gegeben, dessen globales Minimum die Form eines clathratartigen Käfigs aufweist.

Am roten Rand des Spektrums (Abb. 3.27) ist bei $\tilde{\nu} = 2945,86 \text{ cm}^{-1}$ (1) ein einzelnes Maximum vorhanden, dessen Ursache in der OH-Bindung eines DAA-Moleküls liegt, die die gemeinsame Kante eines Vierer- und Fünferinges bildet. Ein weiteres Maximum bei $\tilde{\nu} = 2984,48 \text{ cm}^{-1}$ (2) bezieht Beiträge von den OH-Bindungen mehrerer DAA-Moleküle, von denen eine längs einer Kante des Sechseringes verläuft. Auch am Maximum bei $\tilde{\nu} = 3005,07 \text{ cm}^{-1}$ (3) sind diese OH-Bindungen mit anderer Phasenlage beteiligt. Die Signatur der Donatoren und Akzeptoren des zentralen Moleküls ist bei einem Schwellenwert von 0,3 in sechs Maxima wiederzufinden, eines bei $\tilde{\nu} = 2997,50 \text{ cm}^{-1}$, die weiteren zwischen $\tilde{\nu} = 3140,99 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3345,69 \text{ cm}^{-1}$. Zu anderen Maxima tragen diese OH-Bindungen nur mit kleinen Beträgen unterhalb des Schwellenwertes bei. In den Maxima bei $\tilde{\nu} = 2997,50 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 3140,99 \text{ cm}^{-1}$ (4) und $\tilde{\nu} = 3173,27 \text{ cm}^{-1}$

(5) haben die Akzeptorbindungen zum zentralen Molekül die führenden Beiträge, während die Donatorbindungen nur kleinere Beiträge leisten. Mit diesen kleineren Beiträgen ist bei $\tilde{\nu} = 3173,27 \text{ cm}^{-1}$ die antisymmetrische Streckschwingung des zentralen Moleküls enthalten. Die Gewichtung der Beiträge zu den drei Maxima bei $\tilde{\nu} = 3292,38 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 3308,97 \text{ cm}^{-1}$ (6) und $\tilde{\nu} = 3345,69 \text{ cm}^{-1}$ (7) bezüglich Donatoren und Akzeptoren ist umgekehrt. Das Maximum bei $\tilde{\nu} = 3396,05 \text{ cm}^{-1}$ (8) geht zurück auf die Streckschwingungen der OH-Bindung eines DDAA- sowie eines DDA-Moleküls. Beide Bindungen sind zwar keine Donatoren zum zentralen Molekül, jedoch ist es wenigstens noch die andere OH-Bindung des DDAA-Moleküls, die mit einem Beitrag von 0,11 deutlich unterhalb des Schwellenwertes zu dieser Mode beiträgt. Mit Beiträgen in dieser Größenordnung finden sich noch weitere OH-Bindungen, die ebenfalls weder Donatoren noch Akzeptoren des zentralen Moleküls sind.

Das Spektrum des 19mers ähnelt dem des 17mers qualitativ. Von den acht analysierten Intensitätsmaxima erweisen sich die Maxima (4), (5), (6) und (7) als durch OH-Bindungen verursacht, die auch zu den zentralen Bindungen gehören. Der Spektralbereich, in dem diese Maxima bis auf ein nicht näher untersuchtes liegen, reicht von $\tilde{\nu} = 3005,07 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3392,79 \text{ cm}^{-1}$. Alle weiteren markierten Maxima gehen auf OH-Bindungen in der Käfighülle zurück.

Globales Minimum des 23mers

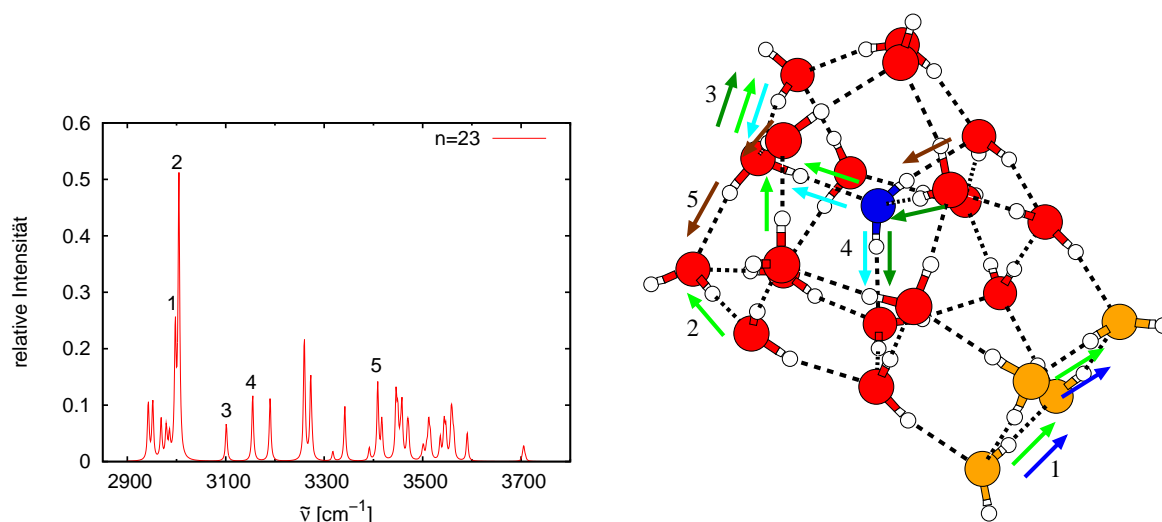


Abbildung 3.28: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des globalen Minimums $n = 23$.

Nach der Fortnahme von vier bestimmten Molekülen dieses Clusters verbleibt als Rumpfstruktur ein aus 19 Molekülen bestehender clathratartiger Käfig, der der Käfigstruktur des globalen Minimums des 19mers ähnlich ist (Abb. 2.22, S. 107 und Tab. 2.3, S. 108). Mit einer Schwelle von 0,3 sind 10 Maxima zu identifizieren, an denen die Donator- und Akzeptorbindungen des zentralen Moleküls beteiligt sind, andere Maxima enthalten nur kleinere Beiträge.

Am roten Rand des Spektrums (Abb. 3.28) bei $\tilde{\nu} = 2997,57 \text{ cm}^{-1}$ (1) liegt ein Maximum, zu dessen Intensität die OH-Bindungen der DAA-Moleküle längs der Kanten der Basisfläche des pentaprisatischen Anbaus beitragen. In enger Nachbarschaft ist mit $\tilde{\nu} = 3004,77 \text{ cm}^{-1}$ (2)

ein weiteres Maximum gelegen. Zusätzlich zu den soeben genannten OH-Bindungen, tragen drei weitere OH-Bindungen von DAA-Molekülen längs der Kanten des Käfigs zu diesem Maximum bei, sowie auch eine Akzeptorbindung des zentralen Wassermoleküls. Neben diesem überragend großen Maximum sind die weiteren kleiner. Zur Intensität der nächsten beiden Maxima bei $\tilde{\nu} = 3101,24 \text{ cm}^{-1}$ (3) und $\tilde{\nu} = 3154,73 \text{ cm}^{-1}$ (4) gibt es ebenfalls Beiträge einer der zuvor beteiligten OH-Bindungen längs einer Kante des Käfigs, und die anderen Beiträge entstammen Oszillationen jeweils zweier zentraler OH-Bindungen, wobei jeweils eine Donator- und eine Akzeptorbindung beteiligt ist. Die andere Donatorbindung trägt bei $\tilde{\nu} = 3408,85 \text{ cm}^{-1}$ (5) gemeinsam mit einer OH-Bindung eines DDAA-Moleküls längs einer Kante des Käfigs zum diesbezüglichen Maximum bei. Die Maxima bei $\tilde{\nu} = 3417,18 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3446,00 \text{ cm}^{-1}$ erhalten ebenfalls Beiträge dieser Donatorbindung.

Das Hinzutreten äußerer Anbauten ändert die Gestalt des Spektrums drastisch, und die Lücke, in die die Intensitätsmaxima der zentralen OH-Bindungen beim 17- und 19mer fielen, ist hier nicht mehr vorhanden. Gleichzeitig sind die Intensitäten sehr ungleichmäßig verteilt, das Maximum (2) übertrifft alle anderen deutlich. Es ist davon auszugehen, daß die Umgebung des zentralen Wassermoleküls sich durch den pentaprisatischen Anbau im Vergleich zu den reinen Käfigstrukturen des 17- und 19mers verändert hat. Bis auf (1) sind an den anderen markierten Maxima die zentralen OH-Bindungen beteiligt, und (3), (4) sowie (5) befinden sich in einem Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 3101,24 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3408,85 \text{ cm}^{-1}$. Damit muß die Annahme, daß sich die OH-Bindungen des zentralen Moleküls in einer Käfigstruktur durch signifikante Intensitätsmaxima in einem sonst leeren Frequenzbereich manifestieren auf die reinen Käfigstrukturen ohne äußere Anbauten reduziert werden.

Globales Minimum des 28mers

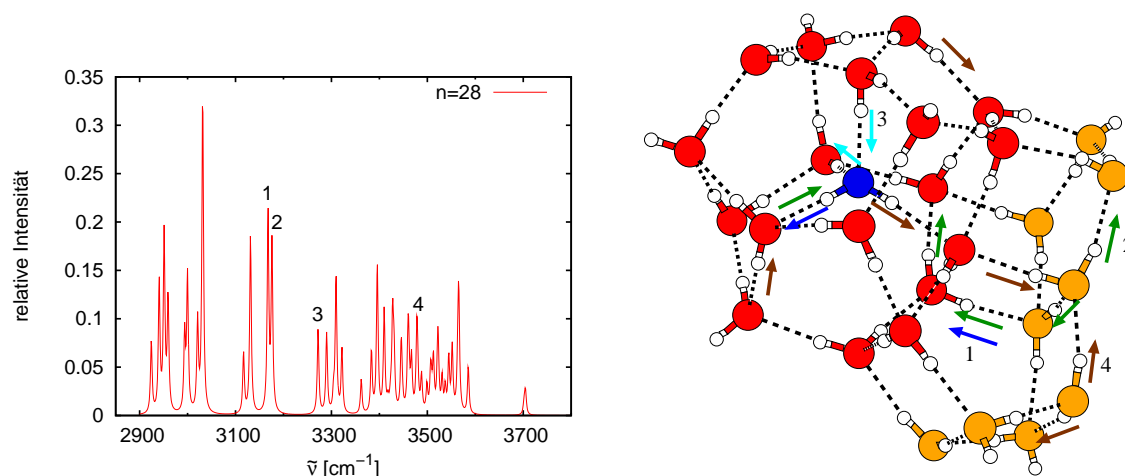


Abbildung 3.29: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des globalen Minimums $n = 28$.

Auch das globale Minimum des 28mer läßt sich durch Fortnahme von neun Molekülen, die zusammen die zwei Anbauten in Gestalt von Pentaprismen darstellen, auf einen clathratartigen Käfig mit 19 Molekülen reduzieren. Er hat allerdings eine Gestalt, die vom solitären 19er

Käfig und dem Käfiganteil des 23mers abweicht (Abb. 2.22, S. 107 und Tab. 2.3, S. 108). Eine Schwelle von 0,3 zeigt die Donator- und Akzeptorbindungen des zentralen Moleküls an neun Maxima beteiligt (Abb. 3.29). Wiederum erhalten andere Maxima nur kleine Beiträge. In einem Maximum bei $\tilde{\nu} = 3167,77 \text{ cm}^{-1}$ (1) ist neben dem Beitrag einer Donatorbindung des zentralen Moleküls noch der einer OH-Bindung eines DDAA-Moleküls längs einer gemeinsamen Kante der beiden angebauten Pentaprismen vorhanden. Neben mehreren OH-Bindungen von DDAA-Molekülen, als Teil der Anbauten an den Käfig enthält das benachbarte Intensitätsmaximum bei $\tilde{\nu} = 3175,99 \text{ cm}^{-1}$ (2) auch einen Anteil einer oszillierenden Donatorbindung. Das bei $\tilde{\nu} = 3272,16 \text{ cm}^{-1}$ (3) lokalisierte Maximum rekrutiert seine Beiträge aus den Streckschwingungen beider Akzeptorbindungen des zentralen Moleküls. Endlich ist auch die zuvor unbeteiligte Donatorbindung mit weiteren OH-Bindungen, die sowohl längs der Kanten des Käfigs als auch als Teil der Anbauten, aber durchaus mit Beiträgen unterhalb des Schwellenwertes an denselben Verursacher eines Maximums bei $\tilde{\nu} = 3478,21 \text{ cm}^{-1}$ (4).

Was schon für das Spektrum des 23mer gesagt wurde, trifft hier auch zu. Es existiert keine deutliche Lücke zwischen den Maxima, die nur solche Maxima enthält, die in Verbindung mit den zentralen OH-Bindungen stehen. Die Intensitätsmaxima (1), (2) und (3) befinden sich neben anderen Maxima noch in einem Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 3167,77 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3272,16 \text{ cm}^{-1}$, nicht so das Maximum (4), welches deutlich weiter blauverschoben ist.

3.3.9 Strukturen mit 21er-Käfig als Basis

Weiter oben (Abb. 2.23, S. 108 und Tab. 2.3, S. 108) war auch der Unterschied zwischen dem Käfig des globalen Minimums des 21mers und den Käfiganteilen der globalen Minima mit $n = 25, 26, 27$ und $n = 29$ gezeigt worden. Dabei wurde auch die Ähnlichkeit der Käfiganteile des 25-, 27- und 29mers und die abweichende Gestalt des Käfiganteils des 26mers festgestellt. Bei der Beurteilung der Ähnlichkeit zwischen den Spektren ist dieser Umstand stets im Gedächtnis zu behalten.

Der 21er-Käfig

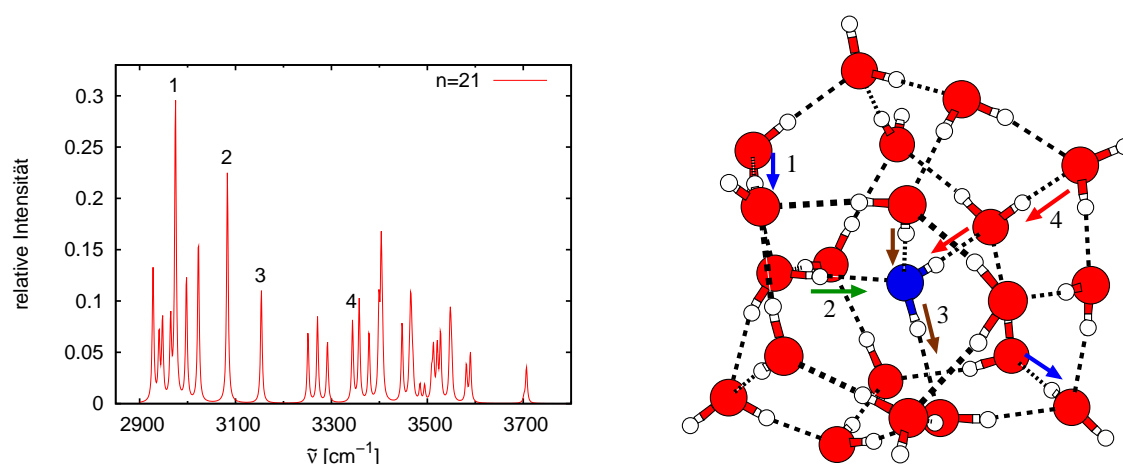


Abbildung 3.30: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des globalen Minimums $n = 21$.

Von den vier ausgewählten Moden basiert das erste Maximum bei $\tilde{\nu} = 2974,73 \text{ cm}^{-1}$ (1) auf den Oszillationen der OH-Bindungen zweier DAA-Moleküle längs zweier Außenkanten des dodekaedrischen Käfigs. Drei weitere Maxima enthalten Intensitätsanteile von mindestens einer der zentralen OH-Bindungen. So ist das Maximum bei $\tilde{\nu} = 3083,08 \text{ cm}^{-1}$ (2) auf eine der beiden Akzeptorbindungen zurückzuführen. Jeweils eine Akzeptor- und eine Donatorbindung liegen dem nächsten Maximum bei $\tilde{\nu} = 3153,80 \text{ cm}^{-1}$ (3) zugrunde. Schließlich ist noch ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3344,00 \text{ cm}^{-1}$ (4) gelegen, das von den Streckschwingungen der anderen Donatorbindung und einer weiteren OH-Bindung gespeist wird, die zu einem DDAA-Molekül in der Käfighülle gehört.

Ähnlich der Situation beim 17- und 19mer gibt es Intensitätsmaxima (2), (3) und (4), die überwiegend auf die zentralen OH-Bindungen zurückzuführen sind. Der von diesen drei Maxima umgrenzte Spektralbereich von $\tilde{\nu} = 3083,08 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3344,00 \text{ cm}^{-1}$ enthält noch eine Reihe weiterer Maxima. Damit schwächt sich die Aussage über die charakteristischen Eigenschaften der Spektren clathratartiger Käfige weiter ab: Es gibt einen Spektralbereich, in dem die von den zentralen OH-Bindungen mitverursachten Intensitätsmaxima anzutreffen sind, nur ist dieser nicht unbedingt frei von weiteren Maxima. Im Spektrum des 21mers noch das Maximum (1) als dasjenige mit der größten Intensität auf, doch gehören die zugrundeliegenden OH-Bindungen nicht zu den zentralen.

Globales Minimum des 25mers

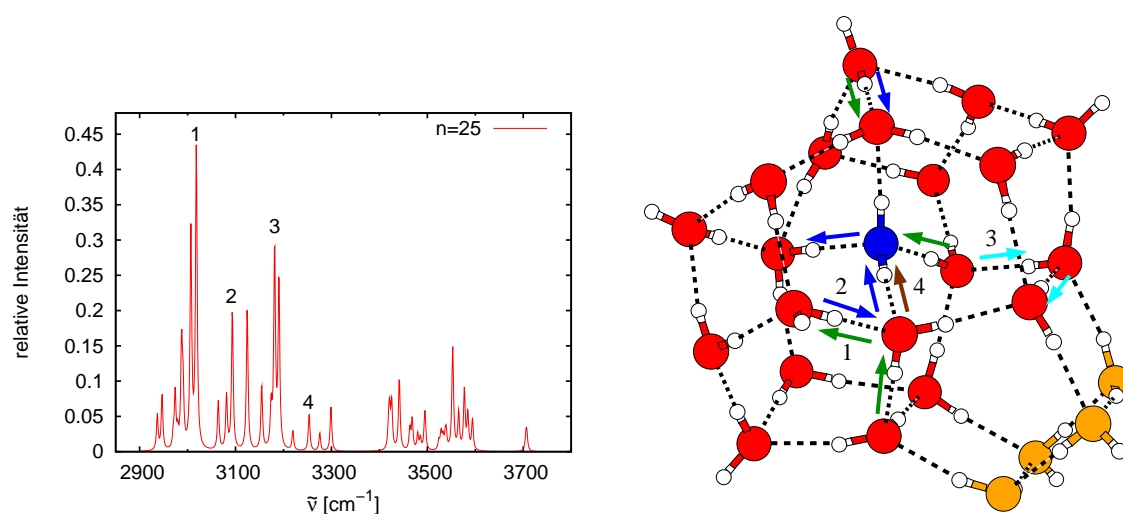


Abbildung 3.31: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des globalen Minimums $n = 25$.

Unter den ausgewählten Maxima sind drei, an denen die zentralen OH-Bindungen beteiligt sind. Bei $\tilde{\nu} = 3018,22 \text{ cm}^{-1}$ (1) eines mit Beteiligung einer Akzeptorbindung. Eine Donator- und eine Akzeptorbindung sind beteiligt an einem Maximum bei $\tilde{\nu} = 3093,39 \text{ cm}^{-1}$ (2). Ohne Beteiligung der zentralen OH-Bindungen findet sich ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3181,51 \text{ cm}^{-1}$ (3). Vielmehr sind hier die OH-Bindungen zweier DDAA-Moleküle beteiligt, die benachbart Teil des Sechsrings sind, der den Käfig mit dem pentaprisatischen Anbau verbindet. Schließlich

bezieht ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3253,54 \text{ cm}^{-1}$ (4) seine Beiträge von einer der Donatorbindungen. In den Spektren des 25-, 26-, 27- und 29mers macht sich, wie beim 23- und 28mer zu beobachten war, die Verzerrung des Käfigs durch die verschiedenen äußeren Anbauten bemerkbar. Größenübergreifend enthalten die Spektren viele Intensitätsmaxima. Von den jeweils analysierten Intensitätsmaxima sind in der überwiegenden Zahl zentrale OH-Bindungen an diesen Maxima beteiligt. Bei der Beschränkung auf nur diese ist ihre Lokalisation auf einen Bereich von $\tilde{\nu} = 2993,63 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3253,54 \text{ cm}^{-1}$ eingeschränkt. Weitere systematische Gemeinsamkeiten fallen nicht auf, so daß die spektrale Signatur der zentralen OH-Bindungen in clathratartigen Käfigen mit äußeren Anbauten oder Ausstülpungen nicht als charakteristisches Merkmal hinreicht.

Globales Minimum des 26mers

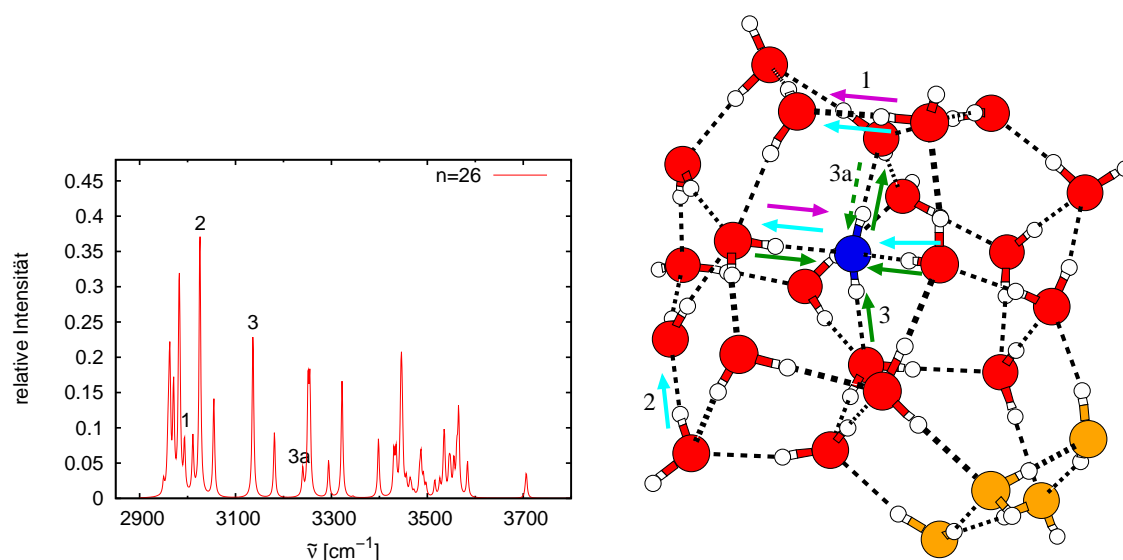


Abbildung 3.32: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des globalen Minimums $n = 26$.

Vier ausgewählte Maxima mit Beiträgen der zentralen OH-Bindungen befinden sich bei $\tilde{\nu} = 2993,63 \text{ cm}^{-1}$ (1), $\tilde{\nu} = 3025,63 \text{ cm}^{-1}$ (2), $\tilde{\nu} = 3136,32 \text{ cm}^{-1}$ (3) und $\tilde{\nu} = 3240,22 \text{ cm}^{-1}$ (3a). Zum ersten Maximum existieren Beiträge einer Akzeptorbindung sowie einer OH-Bindung eines DAA-Moleküls längs einer Kante des Käfigs. Am nächsten Maximum sind sowohl beide Akzeptorbindungen als auch die OH-Bindungen zweier DAA-Moleküle längs der Kanten des Käfigs beteiligt. Ursächlich für das Maximum bei $\tilde{\nu} = 3136,32 \text{ cm}^{-1}$ sind alle vier zentralen OH-Bindungen, während für das vierten Maximum eine Donatorbindung verantwortlich ist.

Globales Minimum des 27mers

Vier Moden, von denen drei Anteile der zentralen OH-Bindungen aufweisen, sind für das globale Minimum des 27mers ausgewählt. Zunächst ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3042,82 \text{ cm}^{-1}$ (1) mit

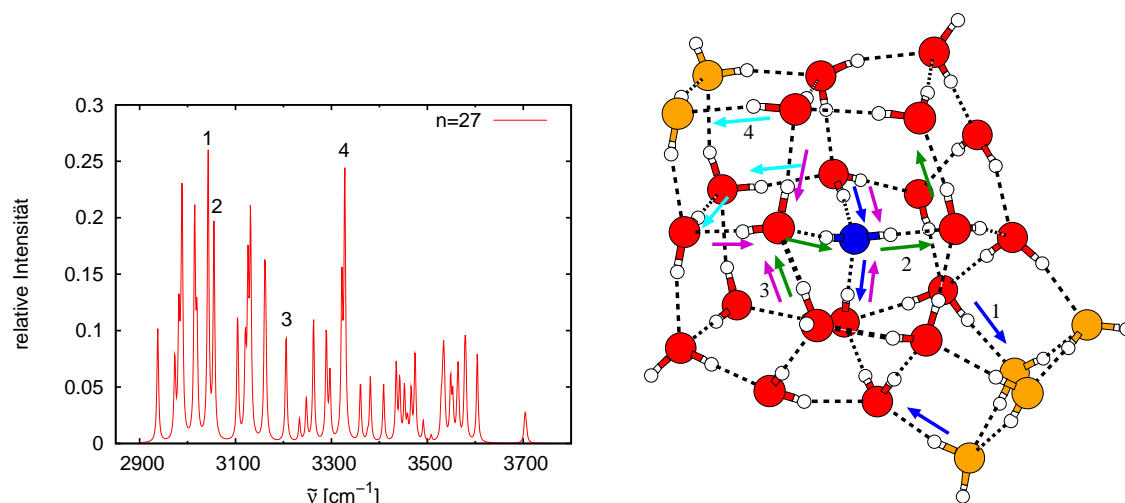


Abbildung 3.33: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des globalen Minimums $n = 27$.

Anteilen der beiden Akzeptorbindungen sowie zweier OH-Bindungen längs der Kanten des penta-prismatischen Anbaus. Eine Bindung ist Teil eines DAA- die andere Teil eines DDAA-Moleküls. Daneben befindet sich ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 3055,00 \text{ cm}^{-1}$ (2), das Intensität von beiden Donatorbindungen in antisymmetrischer Streckschwingung sowie zwei OH-Bindungen längs der Kanten eines der beiden Sechseringe bezieht, wobei ein DAA- und ein DDAA-Molekül beteiligt sind. Bei $\tilde{\nu} = 3205,53 \text{ cm}^{-1}$ (3) findet sich erneut die Signatur beider Akzeptorbindungen, hier im Verein mit drei weiteren OH-Bindungen. Dabei sind zwei beteiligt an der symmetrischen Streckschwingung der OH-Bindungen eines DDAA-Moleküls, das Teil des zuvor erwähnten Sechseringes ist, sowie eine dritte OH-Bindung längs der Kante desselben Ringes als Akzeptor zu ebendiesem Molekül. Mit $\tilde{\nu} = 3327,84 \text{ cm}^{-1}$ (4) ist ein Maximum gegeben, an dem ausschließlich OH-Bindungen dreier DDAA-Moleküle des kubischen Anbaus beteiligt sind.

Globales Minimum des 29mers

Unter den Maxima des Infrarotspektrums sind drei ausgewählt, für deren Ursprung mindestens eine zentrale OH-Bindung verantwortlich zeichnet. Darunter ist das intensivitätsstärkste Maximum bei $\tilde{\nu} = 3076,99 \text{ cm}^{-1}$ (1), das seine Beiträge sowohl von einer Akzeptorbindung als auch vier weiteren OH-Bindungen von DDAA-Molekülen bezieht. Drei dieser Bindungen verlaufen längs der Kanten eines der beiden oberflächlichen Sechseringe des Käfigs. Ein nächstes Maximum bei $\tilde{\nu} = 3093,66 \text{ cm}^{-1}$ (2) enthält seine Intensität von beiden zentralen Akzeptorbindungen sowie einer OH-Bindung, die zum selben Molekül gehört wie eine der beiden Akzeptorbindungen. Schließlich verbirgt sich im Maximum bei $\tilde{\nu} = 3108,90 \text{ cm}^{-1}$ (3) eine antisymmetrische Streckschwingung des zentralen Wassermoleküls, zusammen mit Oszillationen weiterer zwei OH-Bindungen von DDAA-Molekülen, die längs der Kanten des schon zuvor erwähnten Sechseringes verlaufen.

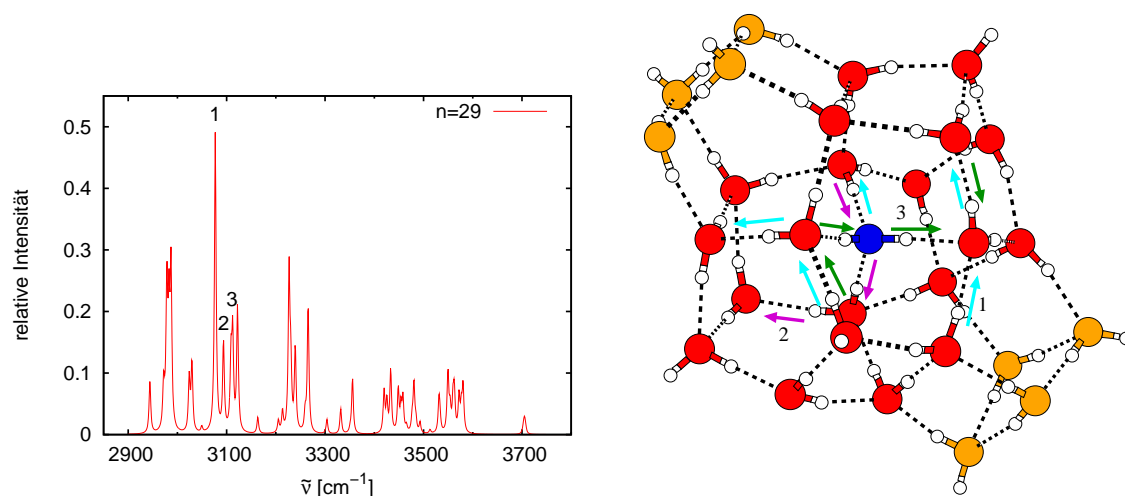


Abbildung 3.34: Infrarotspektrum der OH-Streckschwingungen und ausgewählte Eigenmoden des globalen Minimums $n = 29$.

3.4 Folgerungen aus der Untersuchung der Spektren

Mit dem zugrundeliegenden Bauprinzip des stapelartigen Aneinanderfügens ist die größtmögliche Symmetrie bezüglich der Anordnung der Wassermoleküle als Ganzes zu realisieren. Variabel bleiben die Strukturen in bezug auf das Muster der Wasserstoffbrücken, insbesondere das Vorliegen von Homodromie innerhalb von Ringstrukturen und die Abfolge der Orientierung längs des Stapels. Allen Spektren der stapelartigen Strukturen unabhängig davon, ob Kuben, Penta- oder Hexaprismen aneinandergefügt sind, sind die Signaturen der OH-Bindungen der DAA-Moleküle gemeinsam; einerseits Maxima bei etwa 3000 Wellenzahlen, denen der Teil der OH-Bindungen zugrundeliegt, der sich längs der Kanten der Endflächen befindet, andererseits Maxima bei 3706 Wellenzahlen, für die die anderen OH-Bindungen dieser Moleküle, die frei in das Vakuum gerichtet sind.

Oberhalb von 3500 Wellenzahlen findet sich in allen Fällen ein Bereich, der den Maxima der OH-Bindungen der DDA-Moleküle zuzuordnen ist. Somit bleibt das spektrale Fenster zwischen 3000 und 3500 Wellenzahlen, in dem die für die jeweilige vier- fünf oder sechszählige Symmetrie charakteristischen Maxima gelegen sind, deren Ursprung die OH-Bindungen der DDAA-Moleküle sind. Hierbei zeigt sich in allen drei Fällen noch eine Aufspaltung in die OH-Bindungen, die Teil der jeweiligen Ringstrukturen des Stapels sind und denen, die längs der Außenkanten des Stapels verlaufen. Für die Kubenstapel sind dies die Bereiche um $\tilde{\nu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ und etwa $\tilde{\nu} = 3450 \text{ cm}^{-1}$, für Pentaprismenstapel $\tilde{\nu} = 3250 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$ sowie bei den Hexaprismenstapeln $\tilde{\nu} = 3250 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3470 \text{ cm}^{-1}$. Innerhalb dieser Bereiche ist mit wachsender Größe zu konstatieren, daß einerseits die Anzahl der Maxima wächst und andererseits die signifikant größten Maxima der ersten Gruppe immer mehr zum blauen Rand und die der zweiten Gruppe immer mehr zum roten Rand des Spektrums verschoben werden. Schließlich ist die Situation bei den gewinkelten Strukturen eine vergleichbare: Die Signatur der OH-Bindungen der DAA-Moleküle ist zum einen in Form von Maxima bei $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3705 \text{ cm}^{-1}$ zu konstatieren. Außerdem sind noch zwei Maxima, die zwar in ihrer Lage unabhängig von der

Gesamtgröße der Struktur sind, aber ihrer Größe im Vergleich mit anderen Maxima desselben Spektrums nicht herausstechen, vorhanden. Die zugrundeliegende geometrische Konstellation betrifft eine solitäre OH-Bindung, die in allen Strukturen die freie Kante des Pentaprismas bildet und ein Maximum zwischen $\tilde{\nu} = 3603,81 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3613,94 \text{ cm}^{-1}$ bewirkt, sowie jeweils zwei OH-Bindungen, die zu zwei DDAA-Molekülen gehören, welche die Kantenverknüpfung des längeren Schenkels mit dem Pentaprisma vermitteln, wobei das Maximum auch im symmetrischen Fall des 18mers einschließt. Dieses Maximum ist zwischen $\tilde{\nu} = 3066,83 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3108,29 \text{ cm}^{-1}$ lokalisiert.

Die Klassifikation der an den Intensitätsmaxima beteiligten OH-Bindungen als zu einem Wassermolekül mit bestimmter Donator-Akzeptorkonfiguration gehörend ist nur zur groben Beschreibung der Gestalt der Infrarotspektren geeignet, der umgekehrte Weg des Rückschlusses von der Lage der Maxima auf die zugrundeliegende Clusterstruktur ist nicht möglich. Um Schritte in dieser Richtung zu unternehmen, muß der Einfluß der Umgebung der an einem Maximum beteiligten OH-Bindungen berücksichtigt werden. Weiter oben ließ sich wiederkehrend feststellen, daß Intensitätsmaxima eine Aufspaltung erfahren können. Zu kleinsten Aufspaltungen kommt es allein aufgrund geringer Differenzen der OO-Abstände in sonst bezüglich anderer Merkmale identischer Umgebungen, wie es z.B. beim Kubus (vgl. 2.1.2, S. 75) und dem 18er Hexaprismenstapel (vgl. Tab. 3.5) beschrieben ist.

Solche Aufspaltungen befinden sich typischerweise in der Größenordnung von $\Delta\tilde{\nu} = 0,01 \text{ cm}^{-1}$. Als weitere Merkmale, die den Grad der Aufspaltung beeinflussen, konnten mehrere identifiziert werden. Erstens kann bei sonst gleicher Umgebung und Anzahl an beteiligten OH-Bindungen ein Unterschied in der Phasenlage bestehen. Dann existiert auch der Fall, daß die Anzahl der beteiligten OH-Bindungen an den beiden Maxima verschieden ist. Außerdem kann die Aufspaltung von der Homodromiesituation beeinflusst werden. Speziell bei den pentaprismatischen Stapeln konnte sich auch die Anzahl der DAA- und DDA-Moleküle in den endständigen Fünferingen auswirken. Als letzter aber nicht zu quantifizierender Einflußfaktor ist auch noch die Entfernung der an einem Intensitätsmaximum beteiligten OH-Bindungen anzusehen, wobei eine größere Entfernung zu geringerer Kopplung und damit einer vermehrten Aufspaltung führt. Mit dieser Erkenntnis können nun bei bekannter Clusterstruktur Maxima als solitär oder aufgespalten vorausgesagt werden.

Ferner ließen sich innerhalb der allein durch die Donator-/Akzeptorkonfiguration bedingten Spektralbereiche, mit Ausnahme bei den clathratartigen Käfigen, Intensitätsmaxima an strukturspezifischer Stelle im Spektrum finden. Bei den reinen clathratartigen Käfigen mit 17, 19 und 21 Molekülen war eine Anzahl von Intensitätsmaxima innerhalb eines sonst weitgehend leeren Spektralbereiches zu bemerken. Diese Maxima waren als mit von den OH-Bindungen vom und zum zentralen Molekül verursacht zu erkennen. Die Betrachtung der Spektren aller anderen clathratartigen Käfige mit Anbauten und Ausstülpungen stellte den Extremfall dar, in dem eigentlich kein charakteristisches Intensitätsmaximum zu finden ist.

Lassen sich zusätzlich zur Berücksichtigung der Donator-/Akzeptorkonfiguration weitere geometrische Kriterien finden, die einen Zusammenhang zwischen bestimmten Substrukturen in Wasserclustern und der Lage von Intensitätsmaxima im Infrarotspektrum herstellen, gelingt auch hiermit noch keine Identifikation der Struktur allein aus dem Spektrum. Einen Hinweis auf die dazu nötige Detailliertheit liefert die Geringfügigkeit der Aufspaltung von Maxima allein wegen der Abweichungen der OO-Abstände von der idealen Symmetrie. Wahrscheinlich ist es nötig alle OO-Distanzen, OOO-Winkel und Orientierungen innerhalb der Cluster zu erfassen. Darüberhinaus scheint eine Formulierung von Regeln, nach denen Ringstrukturen innerhalb

der Cluster miteinander über gemeinsame Kanten in Verbindung stehen können notwendig, da miteinander verknüpfte Substrukturen gleichfalls die Lage der Intensitätsmaxima beeinflussen.

3.4.1 Nachbemerken

Die Verwendung eines Schwellenwertes bei der Bezeichnung von der für eine Mode charakteristische OH-Bindung selbst ist der entscheidende Punkt dieser Vorgehensweise. Hier befinden wir uns an einer Stelle die als Dualität des – was erwarten wir, was erwartet uns – zu charakterisieren ist: Einerseits soll versucht werden, das Ideal zu erreichen, aus einem gegebenen Spektrum die zugrundeliegende Clusterstruktur abzuleiten, andererseits sind die Beiträge einzelner OH-Bindungen zu den Maxima eines Spektrums auf eine Weise von den geometrischen Gegebenheiten der Umgebung dieser Bindung abhängig, die wir nicht kennen. Bekannt sind eine gegebene Clusterstruktur und ihr zugehöriges Infrarotstreckschwingungsspektrum mit den Beiträgen der einzelnen OH-Bindungen zu den Moden. Daraus läßt sich auf zwei Weisen eine Auswahl treffen: Einzelne oder mehrere OH-Bindungen in wiederkehrenden geometrischen Umgebungen, wie z.B. in den Endflächen stapelartiger Strukturen oder verbunden mit dem zentralen Molekül innerhalb der Käfige und Käfiganteile können ausgewählt und nach Maßgabe des Schwellenwertes die beitragenden OH-Bindungen gesucht werden. Oder aber zu einem Maximum signifikanter Größe oder Wellenzahl werden entsprechend des Schwellenwertes die beitragenden OH-Bindungen gesucht.

Delokalisierungseffekte, d.h. das Beitragen mehrerer OH-Bindungen zu einer Mode werden in [90] als Ursache für die Gestalt der Spektren von Eis erwähnt. Handelt es sich dort um Eisnanokristalle mit einer um eine Größe von etwa 25 nm, ist es bemerkenswert, daß solche Delokalisierungseffekte bereits bei Clustern aus einigen Zehn Wassermolekülen auftreten. Besonders empfindlich auf die Anwendung eines Schwellenwertes reagieren Moden, mit Beiträgen einzelner OH-Bindungen nahe am Schwellenwert. Somit erhebt die zuvor durchgeführte Untersuchung nicht den Anspruch, kollektive Anregungen als solche vollständig aufzuklären. Eingedenk dieser Einschränkung ist die Verwendung von Schwellenwerten auch in [80; 88] zu sehen. Gerade beim Versuch, das zentrale Wassermolekül der clathratartigen globalen Minima zu identifizieren zeigen sich die Folgen eines Schwellenwertes. In Anhang A.1 sind die Beiträge der jeweils vier OH-Bindungen dieser Wassermoleküle als numerische Resultate des Programms zur Berechnung der Infrarotstreckschwingungsspektren [91; 92] aufgeführt. Fett sind die Beiträge für einen Schwellenwert von 0,3 und hoher Intensität hervorgehoben. Es zeigt sich, daß durchaus auch Moden existieren, zu denen OH-Bindungen mit mehr als dem Schwellenwert beitragen, die Gesamtintensität aber gering ist. Andererseits tritt auch der Fall auf, wo die Intensität relativ groß ist, aber die Beiträge mitunter knapp unterhalb des Schwellenwertes liegen. Ein Kriterium, welche Mode als charakteristisch für die OH-Bindungen des zentralen Moleküls einzustufen ist, läßt sich daraus nicht ableiten.

Kapitel 4

Lokale Minima

4.1 Lokale TTM2-F-Minima – Eine Auswahl

Nach der Beschreibung der globalen TTM2-F-Minima und der Untersuchung der Infrarotstreckschwingungsspektren ausgesuchter Clusterstrukturen steht nun das Rüstzeug zur Verfügung, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede innerhalb einer Clustergröße im Zusammenhang mit den zugehörigen Spektren zu sehen. Mit wachsender Zahl der Moleküle nimmt auch die Anzahl der Struktur- und Orientierungsisomere zu. Neben dem globalen Minimum existiert somit eine ganze Menagerie von Strukturen, die zu lokalen Minima der Potentialenergiehyperfläche der verwendeten Potentialfunktion gehören. Die Struktur des globalen Minimums bei einer gegebenen Anzahl von n Molekülen ist abhängig vom verwendeten Modellpotential. So produziert das gegenüber dem TTM2-F-Potential deutlich einfachere TIP4P-Potential nicht die Käfige bei $n = 17$ und $n = 21$ (vgl. [11; 24]) als Struktur des globalen Minimums. Mitunter stellen jedoch lokale Minima eines Potentials auch lokale oder sogar globale Minima eines anderen Potentials dar, und die energetische Reihenfolge derselben Menge von Strukturen kann sich dabei von einem zum anderen Potential unterscheiden. Speziell bei der Frage nach einem Bildungsgesetz der globalen Minima kann daher nicht von der Abfolge der globalen Minima eines Potentials auf die eines anderen geschlossen werden. Es ist ferner davon auszugehen, daß neben dem globalen Minimum eines Potentials weitere lokale Minima existieren, die, von ihrer geometrischen Struktur her beurteilt, die Frage aufwerfen, warum nicht **sie** das globale Minimum darstellen.

4.1.1 Vorbemerkungen

In einer großen Anzahl theoretischer Arbeiten sind die lokalen Minima von Wasserclustern ausgesuchter Größen systematisch untersucht worden, wobei mit verschiedenen Methoden unter Anwendung unterschiedlicher Potentiale für die Wechselwirkung zwischen den Molekülen einerseits die unterschiedlichsten topologischen Strukturen gefunden wurden und andererseits deren relative Lage bezüglich der Energie aufgeklärt wurde.

Unter den kleinen Clustern ist eine Studie von Saykally et al. [84] mit dem Schwerpunkt auf der spektroskopischen Untersuchung des Hexamers befaßt. Mit seiner Käfigstruktur markiert es den Übergang von quasi zweidimensionalen Ringen als globale Minima der Cluster mit $n = 3, 4, 5$ zu dreidimensionalen Strukturen mit eingeschlossenem Volumen. Quintessenz ist, die Stabilität des Käfigs im Vergleich zu anderen Isomeren ist begründet durch die Maximierung der Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen bei gleichzeitiger Verminderung ihrer Verzerrung. Dafür ent-

scheidend sind Vielteilchenkräfte. Mit dem Dimer beginnend fällt der Abstand benachbarter Sauerstoffatome in den ringförmigen Isomeren des Trimers bis zum Hexamer exponentiell. Eine starke Ähnlichkeit des käfigförmigen Hexamers besteht zur kleinsten Einheit von Eis VI sowohl in bezug auf das Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen als auch den OO-Abstand (2,82 Å für den Käfig und 2,81 Å für Eis VI bei -175°C). Der Gestalt der Wassercluster und somit einem entsprechenden Bildungsgesetz liegen eine Vielzahl von Faktoren zugrunde. Wie im Kapitel 2 zu sehen war, kann ein Bildungsgesetz zwar die Clusterstrukturen unter verschiedenen Gesichtspunkten zusammenfassen. Wegen der vielen verschiedenen Einflüsse auf die Struktur ist eine Voraussage der Struktur für eine gegebene Anzahl von Molekülen n eher als Schätzung für oder gegen einen Trend zu sehen.

Eine Durchmusterung tiefliegender Minima des 11- und des 13mers ist in [95] durchgeführt worden. Die Minimalstrukturen auf der Basis von vier empirischen Potentialen (SPC/E, TIP3P, TIP4P und POL3) sind dazu in drei weiteren Schritten optimiert worden, wobei der letzte Schritt in MP2- und MP4-Rechnungen mit 6-311++G(2d,2p) Basissatz bestand. Globale Minima des TTM2-F-Potentials werden hier explizit mit aufgeführt, wobei noch einmal betont wird, daß dieses Potential als sehr erfolgreich bei der Beschreibung mittelgroßer Wassercluster einzustufen ist. In [96] ist mit Hilfe von Hartree-Fock-Rechnungen mit 6-311G* und 6-311G** Basissatz ausschließlich das Wassernonamer beschrieben worden, wobei der erstgenannte Basissatz 44 unterschiedliche Isomere produzierte, von denen zwei als Folge der Reoptimierung mit dem letztgenannten Basissatz in andere Strukturen übergingen. Beide Untersuchungen bestätigen einerseits die Existenz einer Vielzahl unterschiedlichster Strukturen respektive lokaler Minima innerhalb verschiedener Clustergrößen und damit indirekt die Notwendigkeit neben der Suche nach dem globalen Minimum die verschiedenen Klassen von Strukturisomeren einer Größe n zu differenzieren.

Wassercluster als molekulare Cluster bilden Minimalstrukturen, die sich bei fester Größe n in ihrer Topologie unterscheiden. Innerhalb dieser Positionsismere existiert dann vermöge der Ausbildung verschiedener Wasserstoffbrückennetze eine Zahl von Orientierungsisomeren. Im folgenden wird sich zeigen, daß die Energieintervalle für die Orientierungsismere sich durchaus überschneiden können. Zwei bemerkenswerte Arbeiten befassen sich mit der systematischen Identifikation von Orientierungsisomeren unter Anwendung von graphentheoretischen Methoden basierend auf dem Pölya-Theorem. Die Zuordnung zwischen Wasserstoffbrückentopologie und Stabilität kann die Voraussage stabiler Orientierungsismere erleichtern.

Das Dodekamer in Gestalt zweier flächenverknüpfter Kuben wurde in [60] untersucht. Von insgesamt 2^{20} Graphen konnten dort schrittweise immer mehr ausgeschlossen werden: Zunächst wurde ihre Zahl durch die Einhaltung der Ice-Rules eingeschränkt. Von mehr als 80000 verbleibenden Graphen wurden all jene verworfen, die mit der semiempirischen PM3-Methode nicht zu optimieren waren, so daß schließlich noch 885 verblieben waren. Hartree-Fock-Rechnungen dieser Strukturen ließen dann 146 Strukturen übrig, die sich energetisch voneinander unterscheiden. Von den nun verbliebenen 146 Graphen konnten durch weitere Rechnungen auf MP2-Ebene schließlich 91 energetisch einzigartige Strukturen herausgefiltert werden. Das Energiespektrum überdeckt ein Intervall von 34,98 kcal/mol ($\sim 8,4$ kJ/mol).

McDonald et al. [97] haben eine ähnliche Untersuchung an neutralen und protonierten Wasserclustern in Form von Kuben und Dodekaedern durchgeführt. Die relativen Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Orientierungsisomeren konnten durch einfache Relationen beschrieben werden, die sich auf lokale topologische Eigenschaften der Strukturen, d.h. die Donator-/Akzeptorkonfiguration der einzelnen Wassermoleküle und die Anzahl homodromer Vierer- oder

Fünfferringe stützen. Etwa $3 \cdot 10^4$ lokale Minima des dodekaedrischen 20mers mit unterschiedlicher Wasserstoffbrückentopologie ließen sich ermitteln, wobei die Energiedifferenz zwischen dem höchsten und dem tiefsten Minimum mit 50 kcal/mol (~ 12 kJ/mol) angegeben wird. Beide Untersuchungen zeigen, daß die Differenz zwischen dem jeweils niedrigsten und höchsten lokalen Minimum als Folge der Orientierungsisomerie doch im Bereich von einigen kJ/mol liegt. Nimmt man solche Energieintervalle auch bei anderen Strukturisomeren an, ist das Energiespektrum bei fester Clustergröße n eine komplexe Überlagerung der Zustände, was auch durch die Energiespektren, die weiter unten zu sehen sind, zum Ausdruck kommt. Bei der experimentellen Darstellung der Cluster ist dies ebenfalls zu berücksichtigen, wenn entweder tiefliegende lokale Minima oder das globale Minimum allein untersucht werden sollen. Da den Clustern entsprechend ihrer energetischen Distanz zum globalen Minimum nach Maßgabe der Temperatur bestimmte Boltzmannfaktoren zukommen, ist nur dann von einer erfolgreichen Detektion des globalen Minimums oder tiefliegender lokaler Minima mit demselben Sauerstoffgerüst auszugehen, wenn der Überlapp mit dem Energieintervall einer anderen Strukturfamilie nicht zu stark ist. Eine umfassende Analyse der Orientierungsisomere innerhalb verschiedener Strukturfamilien einer Clustergröße auf graphentheoretischer Grundlage ist wahrscheinlich mit dem vorhandenen Datenmaterial für die vorliegende Arbeit durchführbar, erfordert aber eine weitgehende Automatisierung bei der Ähnlichkeitsanalyse, um tatsächlich alle Cluster einer Familie herausfiltern zu können.

Zwei Arbeiten beschäftigen sich mit ausschließlich geradzahligen Wasserclustern. Unter dem Aspekt des Übergangs von Strukturen aus Kuben zu Käfigen findet eine Untersuchung des 12-, 16- und 20mers in [98] statt. Ausgehend von Molekulardynamik-Simulationen werden verschiedene Isomere der genannten Größen vorgestellt, wobei unter denen des 16- und des 20mers auch Käfigstrukturen vorkommen. Gegebenenfalls innenliegende Moleküle sind dort nicht auszumachen. Allerdings bestätigt das Vorhandensein von Käfigen bei diesen Clustergrößen die Vermutung, daß die Anzahl von Molekülen allein nicht den Ausschlag für eine bestimmte Struktur gibt, sondern vielmehr unterschiedliche Familien möglich sind. Speziell kann eine bestimmte Strukturklasse auch dann auftreten, wenn das globale Minimum einer ganz anderen Familie angehört. Dies wird weiter unten zu sehen sein.

Die Studie von Day et al. [99] beruht auf dem durch Simulated Annealing gewonnen geradzahligen Strukturen von $n = 6$ bis 20. Sie berichten von einer Abhängigkeit des Erfolgs der Optimierungen von der Clustergröße in der Art, daß der Erfolg beim Erreichen des globalen Minimums bis $n = 10$ gegeben war, sich jedoch mit zunehmender Größe verringerte, so daß für $n = 16$ und 20 lediglich lokale Minima erreicht werden konnten. Dieses Phänomen deckt sich durchaus mit den Beobachtungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemacht wurden. Da hier jedoch mit der Anwendung eines GA ein anderes Verfahren zur Anwendung gekommen ist, ist es gerechtfertigt, allgemein davon auszugehen, daß das Erreichen des globalen Minimums mit wachsender Clustergröße schwieriger wird. Interessant bleibt noch die Frage, ob als Überlagerung zu dieser allgemeinen Tendenz das Auffinden des globalen Minimums bei speziellen Größen leichter oder umständlicher zu bewerkstelligen ist. Davon abgesehen liefert die Studie [99] durchaus eine erhebliche Anzahl von Strukturisomeren zu den einzelnen Clustergrößen n , die auch eine Durchmusterung der TTM2-F-Resultate ergibt.

Verschiedene Arbeiten führen die Stabilität und Gestalt von Wasserclustern auf das Zusammenspiel verschiedener Effekte wie z.B. Mehrteilchenkräfte und Nullpunktsenergie zurück.

Mit Hilfe von Monte-Carlo-Rechnungen und Molekulardynamik-Simulationen wurde in [100] der Größenbereich von $n = 4$ bis $n = 8$ abgedeckt. Verwendet wurde das MCY-Potential (vgl. [17])

zusammen mit Drei- und Vierkörperkorrekturen. Deren Berücksichtigung ist entscheidend, denn der Beitrag der Dreikörperkorrekturen geht mit 15 % und derjenige der Vierkörperkorrekturen mit etwa 7,5 % in die Gesamtbindungsenergie ein.

In [101] wird dann auf der Basis von MP2/DZP-Rechnungen untersucht, welchen Einfluß Mehrteilchenkräfte und vibronische Nullpunktsenergie auf die Struktur des Tetra-, Penta- und Hexamer haben. Als klein wird der Effekt der Monomerrelaxation eingeschätzt, so daß im Größenbereich von $n = 2$ bis 6 die Verwendung von starren Monomerpotentialen gerechtfertigt erscheint. OO-Distanzen nehmen in den ringförmigen Strukturen von $n = 3$ bis 6 im Vergleich zum Dimer schnell ab und erreichen einen Wert nahe 2,755 Å, dem von Eis Ih bei -150°C [102]. Schließlich wächst die Nullpunktsenergie pro Molekül vom Dimer zum Hexamer rasch an. Eine weitere Zunahme mit wachsender Clustergröße ist aufgrund der Gestalt der Ausgleichskurve nicht anzunehmen.

Eine Zerlegung der Wechselwirkungsenergie in fünf Beiträge wird in [103] diskutiert. Diese sind zurückzuführen auf Repulsion, Ladungswechselwirkung, intramolekulare Relaxation, Polarisierung und Wasserstoffbrückenbindung. In den betrachteten Clustern von $n = 3$ bis 20 gehen 20 % der Bindungsenergie auf das Konto von nichtpaarweisen Effekten. Vielteilchenpolarisation ist verantwortlich für die Verminderung des OO-Abstandes im Vergleich zum Dimer.

In [104] findet eine Untersuchung des Einflusses von Mehrteilchenwechselwirkungsenergien am Beispiel des Hexamers statt. Die Isomere in Ring-, Käfig- und Prismenform werden unter Anwendung von MP2-Rechnungen mit aug-cc-pVQZ Basissatz durchgeführt. In Betracht gezogen wurden Beiträge zur Wechselwirkung bis einschließlich Sechskörperbeiträgen. Ohne die Berücksichtigung vibronischer Nullpunktskorrekturen stellen sich das Prisma und der Käfig als quasi isoenergetisch dar; die Ringstruktur ist signifikant weniger stabil. Gefolgert wird die Abhängigkeit der Änderung der Bindungsenergie von den Zweiteilchenwechselwirkungen. Ferner wird prognostiziert, daß dies charakteristisch ist für Wassercluster, die sich nur wenige kcal/mol entfernt vom globalen Minimum befinden. Aus [100], [101], [103], [104] ist zu folgern, daß mit wachsender Clustergröße die Effekte, die zu berücksichtigen sind, um ein realistisches Modell zu entwickeln, in ihrer Anzahl ebenfalls anwachsen. Ein wesentlich weniger komplexes Potential als TTM2-F wäre mithin ungeeignet, um im Bereich jenseits von $n = 20$ Molekülen Kandidaten für globale Minimalstrukturen zu produzieren, die ihrem natürlichen Vorbild entsprechen.

Schließlich gehört hierher noch die Arbeit von Wales et al. [11], in der die globalen Minima des TIP4P-Potentials von $n = 2$ bis $n = 21$ aufgeführt sind und als strukturelle Referenz dienen.

Somit liegen bisher viele Untersuchungen für die Clusterstrukturen und -energien der ersten zwei Größendekaden vor. Jenseits davon sind z.B. [24; 105] und [51] zu nennen. Im Rahmen von [51] konnten die TTM2-F-Minima aus [24] für $n > 21$ mit Ausnahme von $n = 26$ alle verbessert werden, im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Fälle $n = 27$ und $n = 28$ noch einmal, und neben den nun vorliegenden globalen Minimalstrukturen konnten noch viele tiefliegende lokale Minimalstrukturen gewonnen werden, was es ermöglicht, konkurrierende strukturelle Trends zu beobachten.

4.1.2 Eis-Nanoröhrchen – stapelartige Strukturen

Stapelartige Strukturen aus n -eckigen Ringen sind als Eis-Nanoröhrchen Gegenstand von Untersuchungen gewesen [106; 107]. Beide sehen pentagonale und hexagonale Nanoröhrchen stabiler als solche mit quadratischem Querschnitt. Hier sind bis $n = 36$ stets geringere Energien anzutreffen, je weniger Kanten das Röhrchen aufweist. Mit $n = 36$ ist das hexagonale Isomer energetisch

deutlich tiefer gelegen als sein Widerpart mit viereckigem Querschnitt. Dieser Trend mag sich mit größerer Anzahl an Molekülen fortsetzen. Im Rahmen der Fragestellung zur Gestalt der Spektren ist dies hier jedoch nicht weiter verfolgt worden. In diesem Zusammenhang ist eine Ergänzung der Ice-Rules [82] um zwei weitere vorgeschlagen worden [106]: Erstens weisen alle OH-Bindungen entlang einer Kante des Naonoröhrchens parallel zur Längsachse des Röhrchens in dieselbe Richtung, benachbarte Kanten bevorzugen dabei eine antiparallele Orientierung. Im Falle eines pentagonalen Nanoröhrchens ist jedoch das Vorhandensein zweier Längskanten mit identischer Orientierung unvermeidlich. Zweitens sind die Ringe alle homodrom, wenngleich eine alternierende Orientierung in Längsrichtung nicht zwingend ist aber dort stets zur geringsten Energie führte.

Im vorliegenden Fall des TTM2-F-Potentials finden sich stapelartige Strukturen als globale Minima: das Oktamer, das Dodekamer und das 16mer als Kubus/Kubenstapel sowie das Dekamer und das 15mer als Pentaprisma/Pentaprismenstapel. Warum werden dieses hochsymmetrischen Bildungsmuster nicht fortgesetzt? Sind gar stapelartige Strukturen aus mehr als fünfeckigen Prismen globale Minima? Um dies zu beantworten und auch in deren Infrarotspektren nach Regelmäßigkeiten zu fahnden, wurden Stapel aus Kuben, Pentaprismen und Hexaprismen erzeugt. Dies geschah, indem schon vorliegende Strukturen gemäß ihrer mittleren OO-Abstände in Längsrichtung fortgesetzt wurden und einer reinen globalen Orientierungsoptimierung unterzogen worden sind. Im Anschluß fand noch eine lokale Optimierung statt, die auch das Sauerstoffgerüst verändern konnte. Im Ergebnis hatte sich das Sauerstoffgerüst weder bei den Kuben, Pentaprismen noch Hexaprismen qualitativ verändert. Eine Serie von jeweils zehn Rechnungen zu jeder Struktur sollte für hinreichend gute Ergebnisse sorgen. In Tab. 4.1 sind die jeweils tief-

Clustergröße	Kuben	Pentaprismen	Hexaprismen
n	Energie [kJ/mol]	Energie [kJ/mol]	Energie [kJ/mol]
18	—	—	−786,098
20	−894,723	−894,158	—
24	−1090,888	—	−1087,887
25	—	−1144,677	—
28	−1286,706	—	—
30	—	−1395,826	−1389,096
32	−1483,547	—	—
35	—	−1647,642	—
36	−1674,449	—	−1691,918

Tabelle 4.1: Energie stapelartiger Strukturen.

sten Minima der drei stapelartigen Strukturklassen aufgeführt. Bei $n = 20, 24, 30$ und $n = 36$ existieren Stapel aus unterschiedlichen Bausteinen. Grundsätzlich ist zu erkennen, daß in einem solchen Fall die Energie der stapelartigen Struktur tiefer liegt, deren Querschnittsfläche ein n -Eck mit kleinerer Eckenanzahl ist. Dies steht im Widerspruch zu den in [106] gemachten Beobachtungen. Bei der Frage nach dem Bildungsgesetz, daß die Voraussage nach der Struktur des globalen Minimums allein aus der Anzahl der Moleküle erlaubt, ist die Abhängigkeit vom verwendeten Potential von grundlegender Bedeutung. Aus der Betrachtung der globalen Minima für $n = 8, 12$ und $n = 16$ mit ihrer Struktur aus flächenverknüpften Kuben, sowie derer

für $n = 10$ und $n = 15$ mit ihrer Struktur aus flächenverknüpften Pentaprismen ergibt sich die Frage, ob durch einfaches Anfügen der jeweiligen Bausteine erneut ein globales Minimum erzeugbar ist, oder wo die entsprechenden lokalen Minima im Vergleich angesiedelt sind.

Die nötigen Strukturen sind hierzu von Hand konstruiert worden und dienten auch in 3.2 als Grundlage zur Berechnung der Infrarotstreckschwingungsspektren. Jede Geometrie durchlief eine globale Orientierungsoptimierung mit anschließender lokaler Optimierung unter Verwendung des TTM2-F-Potentials. Für jeden Typ und jede Größe sind 10 Läufe durchgeführt worden. In Abb. 2.24 ist zu erkennen, daß die globalen Minima mit mehr als 20 Molekülen energetisch niedriger liegen als alle Stapelstrukturen. Innerhalb des gezeigten Ausschnitt wächst der energetische Abstand innerhalb einer Klasse von Stapeln zum globalen Minimum mit zunehmendem n . Bei verschiedenen Clustergrößen n existieren Stapelstrukturen aus verschiedenen Ringgrößen: $n = 20$ fünf Kuben bzw. vier Pentaprismen, $n = 24$ sechs Kuben bzw. vier Hexaprismen und $n = 30$ sechs Pentaprismen bzw. fünf Hexaprismen. Allgemein ist in diesen Fällen die Energie niedriger, je kleiner die n -Ecke sind, aus denen die Struktur aufgebaut ist. Die Energien basierend auf dem TTM2-F-Potential der in [105] vorgestellte Klasse von geordneten Strukturen, die von einem Pentaprisma aus durch flächenverknüpfte Kuben ausgebaut werden, sind in Abb. 4.2 mit den globalen Minima verglichen. Auch hier sind die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen globalen Minima energetisch niedriger. Schließlich sind auch die Energien für Fullerenstrukturen (Abb. 4.4), ein Dodekaeder aus 20 Molekülen und eine sphärische Struktur aus 24 Molekülen höher als die Energien der gleichgroßen globalen Minima

4.1.3 Konkurrierende Bildungsgesetze – gewinkelte Strukturen

In [105] wurden globale Minima von Wasserclustern im Größenbereich $2 \leq n \leq 33$ untersucht. Dabei kamen zwei verschiedene Potentiale zur Anwendung. Zum einen das Matsuoka-Clementi-Yoshimine (MCY) Potential [17], daß ein starres Molekül zugrundelegt, sowie das Stillinger-Rahman (SR) Potential [108], welches als empirisches Potential flexible Moleküle modelliert. Für beide Potentiale konnte ein regelmäßiges Muster bei der Zusammensetzung der größeren Minimalstrukturen gefunden werden. Sie enthalten spezifische Strukturen und weisen Viererringe als Bausteine auf. Weiterhin bilden die Cluster vier verschiedene Gruppen. Sei N_i die Anzahl der Moleküle eines Clusters aus einer der vier Gruppen $i = 1, \dots, 4$. Ferner bezeichne n die Anzahl der Viererringe in diesem Cluster, und der Parameter k_i mit $k_i \in \{0, 1, 2, 3\}$ spiegelt die Anzahl der Moleküle wider, die zusätzlich zu denen in den Viererringen Teil des Clusters sind. Dann gilt die Gleichung $N_i = 4n + k_i$. Damit ergeben sich für die vier Gruppen als spezifische Bausteine für die 1. Gruppe das Tetramer, für die 2. das Pentamer, für die 3. das Hexamer und für die 4. das Heptamer. Das Dimer und Trimer sind in der 3. bzw. 4. Gruppe enthalten, wenn dort n den Wert 0 annimmt. Das Aneinanderfügen der zyklischen Tetramere beim Aufbau einer größeren Struktur ergibt ausgehend vom 18mer, dessen Gestalt der mit dem TTM2-F-Potential erzeugten entspricht, daß weitere Viererringe bevorzugt nur an einem Schenkel diese gewinkelte Struktur erweitern. Zum Vergleich sind hier gewinkelte Strukturen mit 22, 26 und 30 Molekülen konstruiert worden: sie wurden entsprechend den stapelartigen Strukturen zunächst mit identischem Sauerstoffgerüst erstellt. Auf eine globale Orientierungsoptimierung folgte dann eine lokale Optimierung, um zu klären, ob die Eingangsstruktur mit ihrem Sauerstoffgerüst auch ein Minimum bezüglich des TTM2-F-Potentials darstellt. Insgesamt wurden 10 Optimierungsläufe für jede der drei Größen durchgeführt. Als niedrigste Energie der drei Größen waren $-990,467$ kJ/mol für $n = 22$, $-1186,719$ kJ/mol für $n = 26$ und $-1386,008$ kJ/mol für

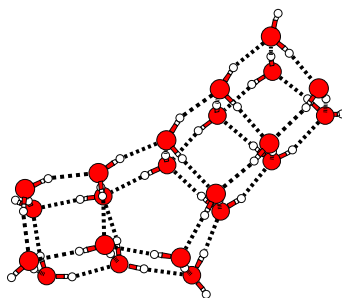


Abbildung 4.1: Lokale TTM2-F-Minimalstruktur für $(\text{H}_2\text{O})_{22}$.

$n = 30$ zu erhalten. Ein Beispiel (Abb. 4.1) zeigt das resultierende lokale TTM2-F-Minimum des 22mers.

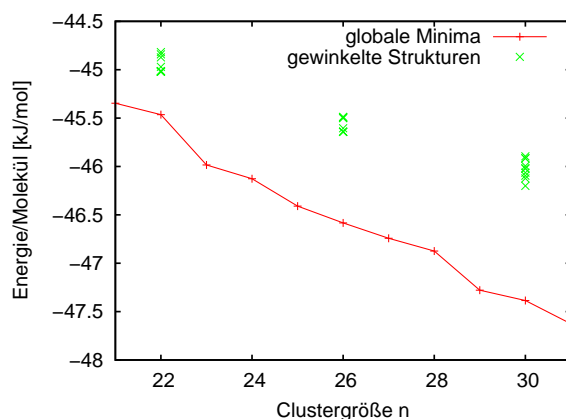


Abbildung 4.2: Energie pro Molekül als Funktion der Clustergröße für globale TTM2-F-Minima und gewinkelte Strukturen aus einem Pentaprisma und Kuben.

Die gewinkelten Strukturen stellen in bezug auf das TTM2-F-Potential lediglich lokale Minima dar. Wie aus Abb. 4.2 ersichtlich ist, sind alle Resultate für die gewinkelten Strukturen deutlich schlechter als die jeweiligen globalen Minima. Somit ist festzustellen, daß zwischen den Minimalstrukturen, die auf der Basis verschiedener Potentiale ermittelt wurden, mitunter erhebliche strukturelle Unterschiede liegen.

4.1.4 Fullerenstrukturen

Zuvor waren bereits mehrfach Fullerenstrukturen aus Wasser angesprochen worden. Um solche global orientierungsoptimierten Strukturen untersuchen zu können, wurden auf die Koordinaten der Kohlenstoffatome in C_n -Fullerenen [109] zurückgegriffen. Um sie hier nutzbar zu machen, wurden sie zunächst derart skaliert, daß der Abstand zwischen am nächsten benachbarten Atomen auf $2,7 \text{ \AA}$ vergrößert wurde. Danach wurden die C-Atome gegen Wassermoleküle getauscht, so daß deren Sauerstoffatome an die Positionen der Kohlenstoffatome gelangten. Im Anschluß an eine globale Orientierungsoptimierung schloß sich eine einzelne lokale Optimierung mit dem

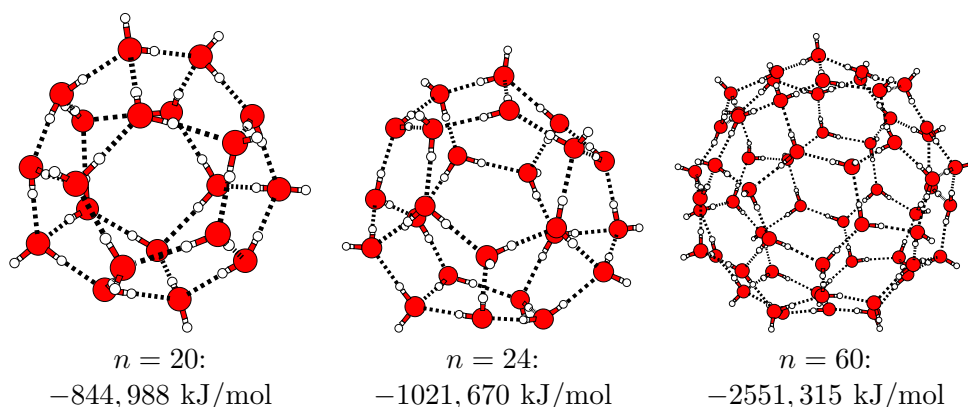


Abbildung 4.3: Fullerenstrukturen als lokale TTM2-F-Minima für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 20, 24, 60$.

TTM2-F-Potential an. So konnte aus jeweils zehn Optimierungsläufen das beste Resultat je-
der Größe ausgewählt werden. Der Vergleich mit den globalen Minima zeigt auch die beiden

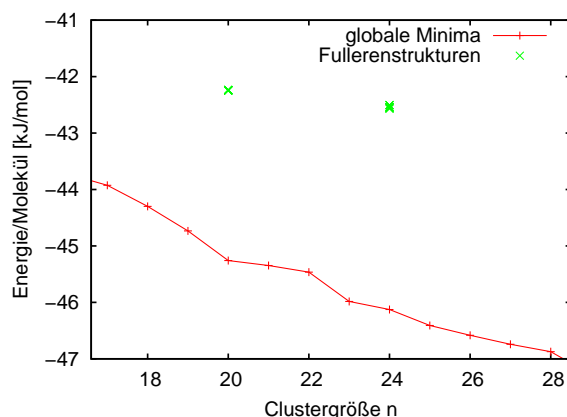


Abbildung 4.4: Energie pro Molekül als Funktion der Clustergröße für globale TTM2-F-Minima und Fullerenstrukturen $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 20, 24$.

Fullerenstrukturen als vergleichsweise schlechte lokale TTM2-F-Minima.

4.1.5 Verschiedene Käfigstrukturen

Clathratartige Käfige sind auch als lokale Minima anzutreffen und zwar selbst bei Clustergrößen, deren globales Minimum sich als hoch symmetrisch erweist (Abb. 4.5). Der kleinste Käfig mit einem inneren Molekül ist bei $n = 16$ zu finden. Seine Oberfläche wird von vier Viererringen und fünf Fünferingen gebildet. Das vom Käfig umschlossene Molekül befindet sich augenscheinlich außerhalb des Käfigzentrums, und es zeigt sich auf der von ihm weiter entfernten Seite des Käfigs die Andeutung einer Ausstülpung (gelb). Darauf folgt ein weiterer Käfig mit einem internen Molekül bei $n = 22$, dessen Oberfläche von vier Viererringen, fünf Fünferingen und zwei Sechseringen gebildet wird. Schließlich existiert auch ein lokales Minimum in Form eines Käfigs

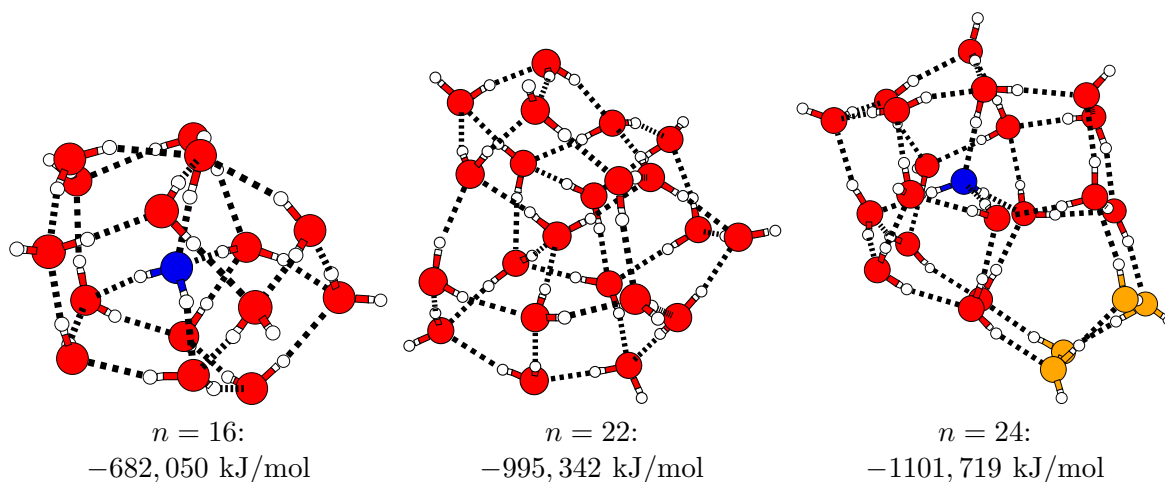


Abbildung 4.5: Lokale TTM2-F-Minimalstrukturen für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 16, 22, 24$.

mit pentaprisatischer Ausstülpung bei $n = 24$. Alle drei Beispiele sind mit den Annahmen über die Größe der Ringstrukturen an der Clusteroberfläche konform, und sie enthalten kein mehr als vierfach koordiniertes Wassermolekül. Das Auftreten dieser clathratartigen Käfige belegt, daß sie als globales Minimum nicht immer dann auftreten, wenn sie eine mögliche Konfiguration darstellen. Überdies kündigt sich eine Eigenschaft, die bei einer bestimmten Clustergröße n im globalen Minimum auftreten mag, durchaus schon bei kleineren Strukturen an. Andererseits zei-

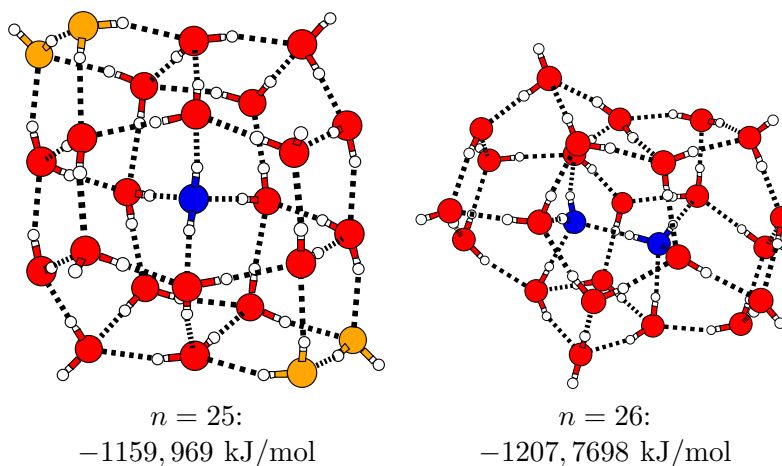


Abbildung 4.6: Lokale TTM2-F-Minimalstrukturen für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 25, 26$.

gen die beiden Beispiele für $n = 25$ und $n = 26$ (Abb. 4.6), daß auch wenn das globale Minimum eine Clathratstruktur darstellt, lokale Minima existieren, die Clathrate mit davon abweichendem Sauerstoffgerüst sind. Liegt das globale Minimum des 25mers als Käfig mit pentaprisatischer Ausstülpung vor, weist das vorliegende lokale Minimum, das nur $0,268 \text{ kJ/mol}$ oberhalb des globalen Minimums angesiedelt ist, zwei kubische Ausstülpungen auf, die sich diametral am zentralen Käfiganteil gegenüberliegen. Der Käfiganteil ist einer mit 21 Molekülen, und zwei ku-

bische Ausstülpungen verursachen mehr Verzerrungen als eine pentaprismatische – die globale Minimalstruktur ist wieder ein günstigerer Kompromiß. Auch die lokale Minimalstruktur mit $n = 26$ weicht von der des gleichgroßen globalen Minimums ab. Es ist kein mit einem Molekül besetzter Käfig, sondern der Käfig beherbergt zwei interne Moleküle, die überdies miteinander durch eine Wasserstoffbrücke verbunden sind. Der Übergang zu Clustern mit zwei internen Molekülen für das globale Minimum ab etwa $n = 30$ zeigt hier einen ersten Vorläufer.

4.1.6 Energiedifferenzen und Strukturunterschiede

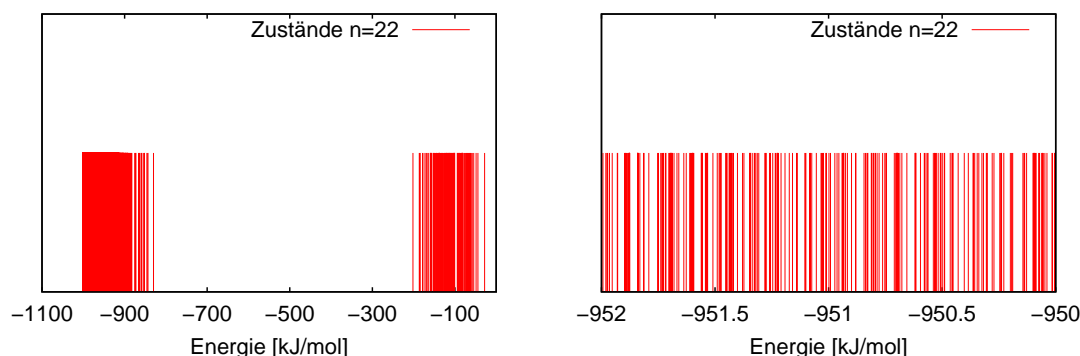


Abbildung 4.7: Energiespektrum der TTM2-F-Cluster $(\text{H}_2\text{O})_{22}$.

Bisher unbeachtet geblieben ist die Fragestellung, welche Minima innerhalb aller Optimierungsläufe einer Clustergröße überhaupt erreicht werden konnten. Exemplarisch ist das Energiespektrum für $n = 22$ in Abb. 4.7 und ein Ausschnitt daraus gezeigt. Das Spektrum in Abb. 4.7 links basiert auf mehr als 12100 protokollierten Clusterstrukturen. Deutlich zeichnen sich zwei Bereiche mit dicht beieinanderliegenden Zuständen ab. Der rechte bei hohen Energien stammt von den zufällig erzeugten Clustern am Beginn einer jeden Serie von fortgesetzten Optimierungsläufen. Deutlich durch eine Lücke davon abgesetzt finden sich nach links die lokalen Minima und ganz links außen das globale Minimum. Entscheidend für die Energie einer Clusterstruktur sind sowohl die Position als auch die Orientierung der Moleküle. Ohne daß die Zuordnung einer Struktur zu einer gegebenen Energie möglich ist, zeigt der Ausschnitt aus dem Spektrum (Abb. 4.7 rechts) daß sich die Zustände nicht gleichmäßig geschweige denn gar äquidistant angeordnet sind. Am linken Rand des Spektrums sind die Lücken sogar noch größer (Abb. 4.15 oben).

Als Ursachen für die Gestalt des Energiespektrums kommen mehrere Effekte in Betracht: Es existieren sehr viele energetisch ähnliche Strukturen im mittleren Bereich des Spektrums. Daher ist die Wahrscheinlichkeit hoch, während der Optimierungsläufe solche lokalen Minima aufzufinden, und die Lücken am linken Rand des Spektrums rühren daher, daß Zustände in den Lücken zwar existieren, aber nicht gefunden wurden. Das hier angewandte Optimierungsverfahren ist nicht dafür ausgelegt, den Suchraum vollständig zu explorieren, weshalb zu den Minima in den Bereichen der Potentialenergiehyperfläche, die während eines Optimierungslaufes nicht erreicht werden, auch keine Clusterstrukturen protokolliert werden können. Oder es gibt am linken Rand des Spektrums tatsächlich nur sehr wenige Zustände, die durch größere Lücken im Spektrum voneinander getrennt sind. Aus der Perspektive der Potentialenergiehyperfläche können diese

Minima solche mit einem großen Einzugsbereich sein oder aber von einem hohen Potentialgebirge umgeben sein.

Die Minimalstrukturen einer festen Clustergröße n lassen sich entsprechend ihres Sauerstoffgerüsts in verschiedene Familien einteilen (vgl. [49]). Einerseits ist zu erwarten, daß innerhalb einer Familie Energieunterschiede als Folge der Orientierungsisomerie auftreten. Andererseits können sich auch die Energieintervalle verschiedener Familien überlappen. In sehr seltenen Fällen mögen dabei Zustände aus verschiedenen Familien energetisch sehr eng beieinanderliegen. Somit ist die Verwendung eines Kriteriums, daß die Energiedifferenz als Maß für den Unterschied zwischen zwei Clusterstrukturen verwendet, das Mittel der Wahl (vgl. [80]). Zu klären bleibt nun die entscheidungsrelevante Energiedifferenz.

Anhand des Pentamers gemäß Tab. 4.2 ist bei einer Energiedifferenz von gerade eben 0,01 kJ/mol ein Unterschied in der Orientierung der Moleküle zu erkennen, was sich auch im Spektrum bemerkbar macht. Die beiden zentralen eng benachbarten Maxima weichen mit steigender Energie auseinander. Eingedenk der Breite des hier verwendeten Lorentzprofils von 2 cm^{-1} muß die Aussage über die rückwärtsgewandte Zuordnung der Clusterstruktur zum Spektrum jedoch relativiert werden. – Eine realistischere Linienbreite von etwa 10 cm^{-1} läßt beide Maxima untrennbar miteinander verschmelzen. Mit einer Annahme darüber, was bei vorgegebener Temperatur an überlagerten Spektren zu erwarten ist, läßt sich eine realistische Abschätzung durchführen über das, was experimentell auflösbar sein kann: Bei einer absoluten Temperatur von 1 K ist eine Energiedifferenz zum Grundzustand mit einem Boltzmannfaktor von 0,3 und bei 0,3 K immerhin noch mit einem solchen von 0,02 verbunden. Das bedeutet umgekehrt, daß es Orientierungsisomere gibt, deren Energiedifferenz nur 0,01 kJ/mol beträgt und nur eine Überlagerung der zugehörigen Spektren detektierbar ist. Was ist auf der Seite der berechneten Spektren zu erwarten? Die relative Konvergenzschwelle beeinflußt das Resultat. Als kleinster Wert ist 10^{-8} eingesetzt worden, denn eine weitere Verringerung verspricht keine signifikante Verbesserung des Resultats (1.4, S. 1.4). Entsprechend der Tabelle 4.2 scheint der qualitative Unterschied der Spektren gering, solange die Energiedifferenz 0,01 kJ/mol nicht übersteigt. Die Energiespektren und Strukturen größerer Cluster bestätigen die Annahme, bei Energiedifferenzen, die weniger als 0,01 kJ/mol betragen, abweichende Wasserstoffbrückennetzwerke aufzufinden. Deshalb soll im folgenden von diesem Wert als relevanter Energiedifferenz ausgegangen werden.

4.2 Ausgewählte Strukturen

Dieser Abschnitt widmet sich der Präsentation ausgewählter lokaler Minimalstrukturen verschiedener Clustergrößen. Für verschiedene absolute Temperaturen sind Minimalstrukturen, deren Boltzmannfaktoren mehrere Größenordnungen umfassen zusammen mit ihren Infrarotstreckschwingungsspektren dargestellt.

4.2.1 Details des Auswahlverfahrens

Eine Durchmusterung der Clusterstrukturen verschiedener Größe wurde unter Berücksichtigung dessen, was weiter oben in 4.1.6 über die Energiedifferenz angenommen wurde durchgeführt. Zunächst wurden Listen der Cluster einer Größe aus allen Optimierungsläufen erstellt und entsprechend ihrer Energie aufsteigend sortiert. Unter Berücksichtigung dessen, was weiter oben über die Energiedifferenz und Orientierungsisomere mit identischem Wasserstoffbrückennetzwerk gesagt wurde, sind die jeweils 30 besten Minima einer Größe n ausgewählt, und mittels

XMakemol visualisiert worden. Die Energiedifferenz zwischen den ausgewählten Clustern betrug dabei mindestens 0,01 kJ/mol. Eine Inaugenscheinnahme der ausgewählten Strukturen zusammen mit ihren Infrarotstreckschwingungsspektren wurde durch Einbettung der Grafiken in HTML-Seiten realisiert. Ein Browser stellt diese Seiten auf dem Bildschirm dar.

Es versteht sich, daß auf diese Weise lediglich ein kleiner Ausschnitt des gesamten Datenmaterials, daß insgesamt aus mehr als $8 \cdot 10^6$ Clusterstrukturen besteht, erfaßt und bewertet werden kann. Idealerweise ist der gesamte Prozeß von der Sortierung der Cluster über die Erzeugung der Grafiken bis hin zur Generierung der HTML-Seiten einstufig. Damit könnte die Dauer bis zur Ansicht der geordneten Strukturen auf die Größenordnung von Minuten reduziert werden. Realisierbar ist dies durch eine Steuerung mittels Shellsript. Leider ist XMakemol nicht in der Lage parametergesteuert, einen Datensatz automatisch in eine Grafik zu überführen und diese unter geeignetem Namen abzulegen. Ferner erscheint es sinnvoll, gerade bei clathratartigen Strukturen das innere Molekül durch eine andere Farbgebung hervorzuheben und allgemein eine aussagekräftige Perspektive zu wählen. Somit bleibt dieser Arbeitsschritt Handarbeit. Selbst wenn dies auch automatisiert wäre, bliebe noch ein weiteres Problem ungelöst. Anzustreben ist die gezielte Suche nach Clustern mit bestimmten geometrischen Eigenschaften. Das Problem des Vergleichs einer Referenzstruktur mit einem anderen Cluster ist dazu zu lösen: Man betrachte dazu als Beispiel die Clustergröße $n = 12$. In den Datensätzen dieser Clustergröße sollen nun alle Strukturen gefunden werden, die aus zwei flächenverknüpften Kuben bestehen. Erstens liegen verschiedene Cluster, die dieser Bedingung genügen, nicht gleichartig orientiert im Raum vor. Zweitens ist nach entsprechenden geometrischen Operationen zwar dies ausgeglichen, sind noch die Moleküle innerhalb der Datensätze so anzuordnen, daß die Reihenfolgen korrespondieren. Drittens ist davon auszugehen, daß verschiedene Wasserstoffbrückennetzwerke das Sauerstoffgerüst unterschiedlich verzerren. Folglich ist nicht davon auszugehen, daß beide Sauerstoffgerüste im Anschluß tatsächlich kongruent sind.

Die folgenden lokalen Minimalstrukturen sind sowohl nach ästhetischen als auch systematischen Gesichtspunkten ausgewählt worden. Neben den globalen Minima, die schon eine genügend beeindruckende Vielfalt unvorhersehbarer Strukturen bieten, befinden sich unter den lokalen Minima durchaus bemerkenswerte Strukturen. Ferner ist zu erkennen, daß spezielle Muster wie reine Kombinationen aus Kuben und/oder Pentaprismen sowie clathratartige Käfige durchaus unter den lokalen Minima auszumachen sind. Die zentrale Frage ist die nach der Relevanz dieser Strukturen. Ausgehend vom globalen Minimum der jeweiligen Größe lassen sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten der lokalen Minima im thermischen Gleichgewicht aus der Boltzmannverteilung berechnen. Dabei ist eine Frage die nach der experimentellen Darstellbarkeit und eine weitere die nach dem generellen Auftreten unter Bedingungen auf der Erde. Für die im folgenden aufgeführten Boltzmannfaktoren ist eine maximale absolute Temperatur von 273 K angenommen worden. Eine Betrachtung der lokalen Minima zeigt, daß eine bestimmte Klasse von Sauerstoffgerüst bei fester Clustergröße n durchaus nicht solitär auftritt. Vielmehr kann dasselbe Sauerstoffgerüst innerhalb eines mehr oder weniger großen Energieintervalls auftreten.

4.2.2 TTM2-F-Minima des Pentamers

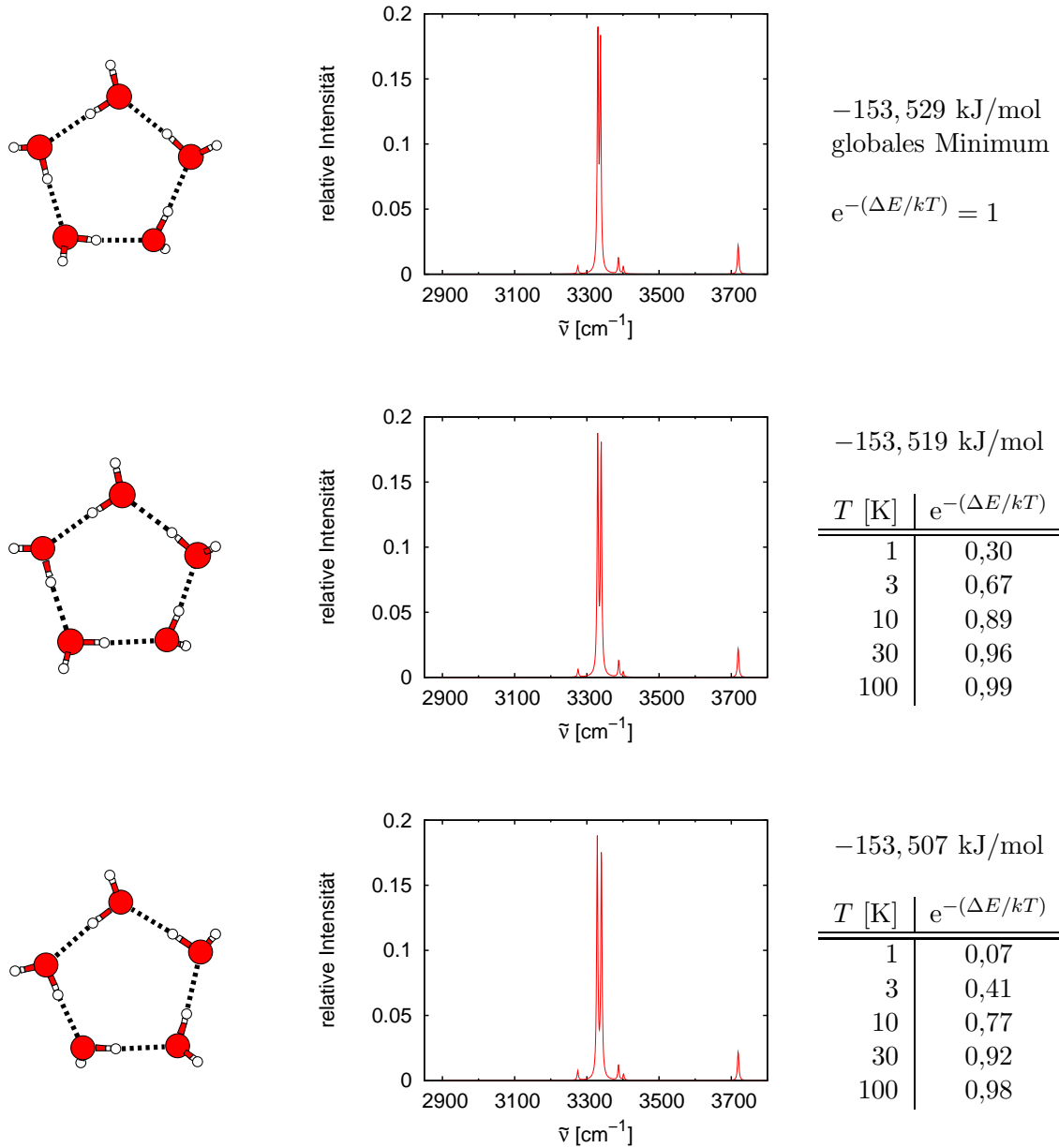


Tabelle 4.2: TTM2-F-Minimalstrukturen und Infrarotspektren für $n = 5$

Die drei tiefsten Minima des 5mers sind homodrome 5er Ringe. Der sichtbare Unterschied besteht in der Lage der freien Wasserstoffatome ober- und unterhalb der Ringebene. Bei einer Differenz von $0,01 \text{ kJ/mol}$ vom globalen Minimum zum nächsthöheren lokalen Minimum beträgt dessen Boltzmannfaktor $0,3$. In einem Abstand von noch einmal $0,01 \text{ kJ/mol}$ ist das nächsthöhere lokale

Minimum gelegen, was bei $T = 1$ K einem Boltzmannfaktor von 0,07 entspricht. Bei kleinen Clustern wie hier $n = 5$ existieren in enger energetischer Nachbarschaft zum globalen Minimum weitere lokale Minima, die Orientierungsisomere sind. Mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 7% und mehr selbst bei $T = 1$ K erschwert dies eine isolierte Darstellung des globalen Minimums erheblich.

4.2.3 TTM2-F-Minima des Hexamers

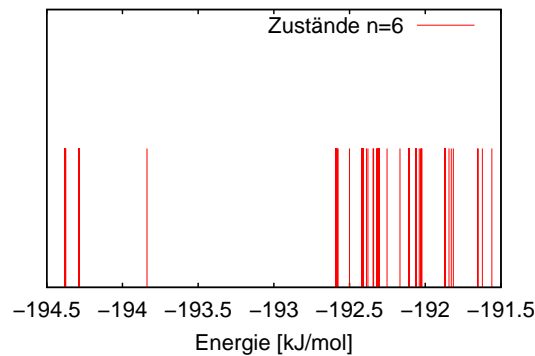
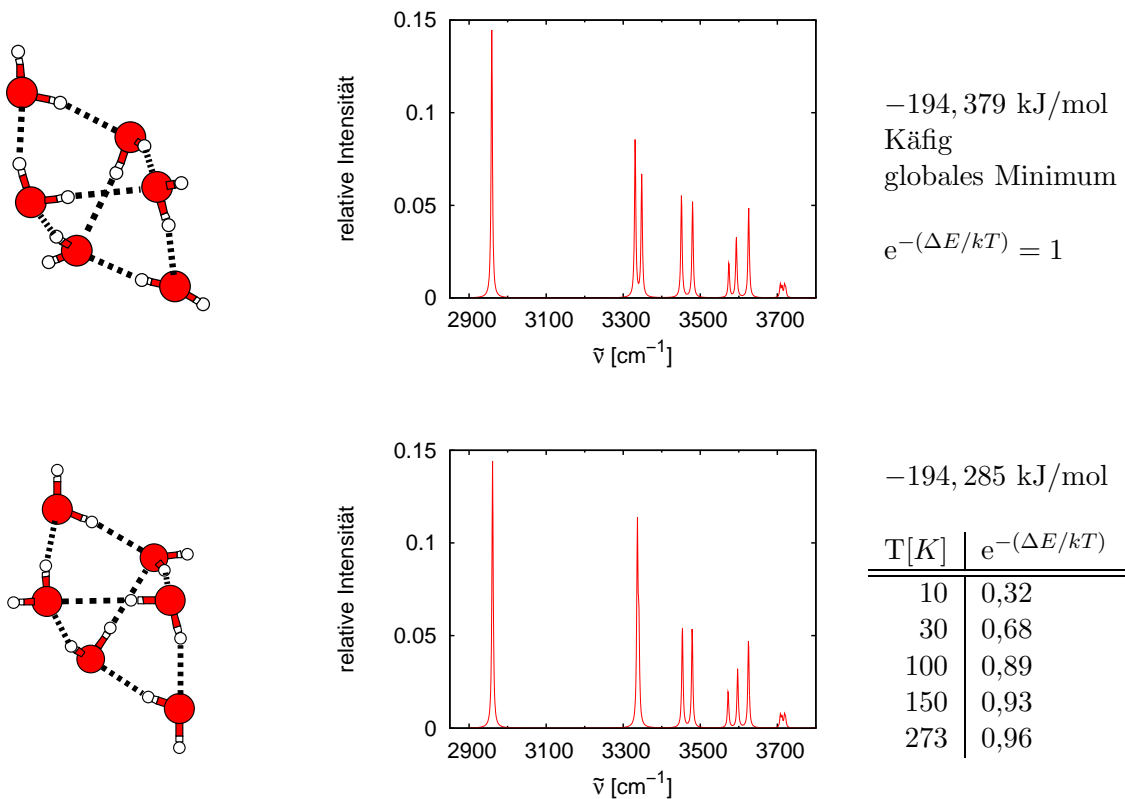
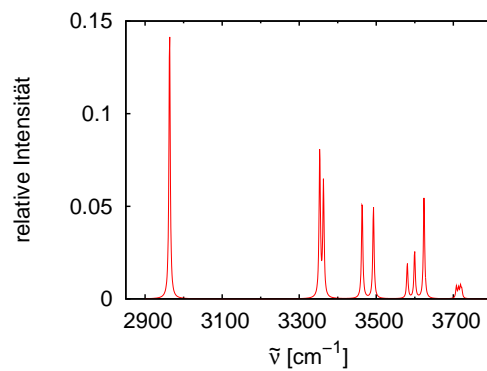
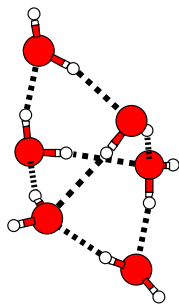


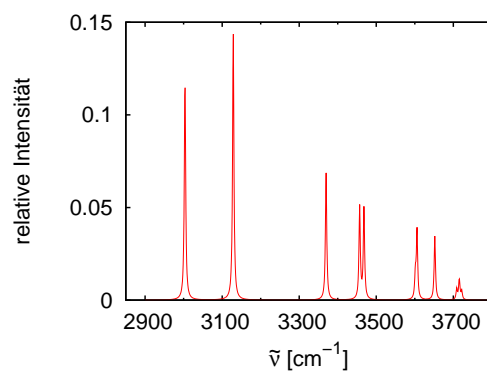
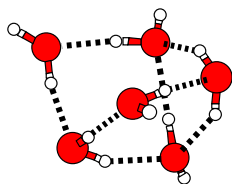
Abbildung 4.8: Ausschnitt aus dem Energiespektrum des Hexamers.





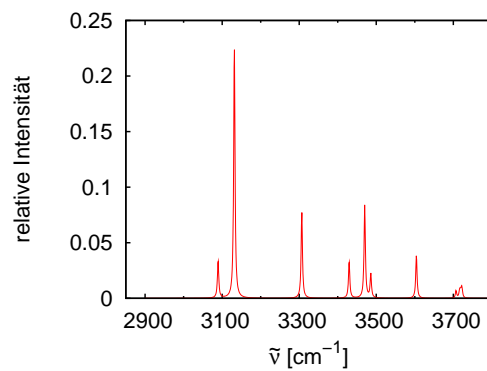
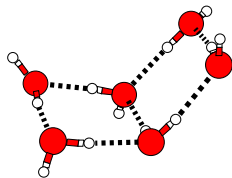
–193,838 kJ/mol
Käfig

T[K]	$e^{-(\Delta E/kT)}$
10	$1,5 \cdot 10^{-3}$
30	0,11
100	0,52
150	0,65
273	0,79



–192,589 kJ/mol
Buch

T[K]	$e^{-(\Delta E/kT)}$
10	$4,5 \cdot 10^{-10}$
30	$7,7 \cdot 10^{-4}$
100	0,12
150	0,24
273	0,46



–192,060 kJ/mol
Käfig

T[K]	$e^{-(\Delta E/kT)}$
10	$7,7 \cdot 10^{-13}$
30	$9,2 \cdot 10^{-5}$
100	$6,2 \cdot 10^{-2}$
150	0,16
273	0,36

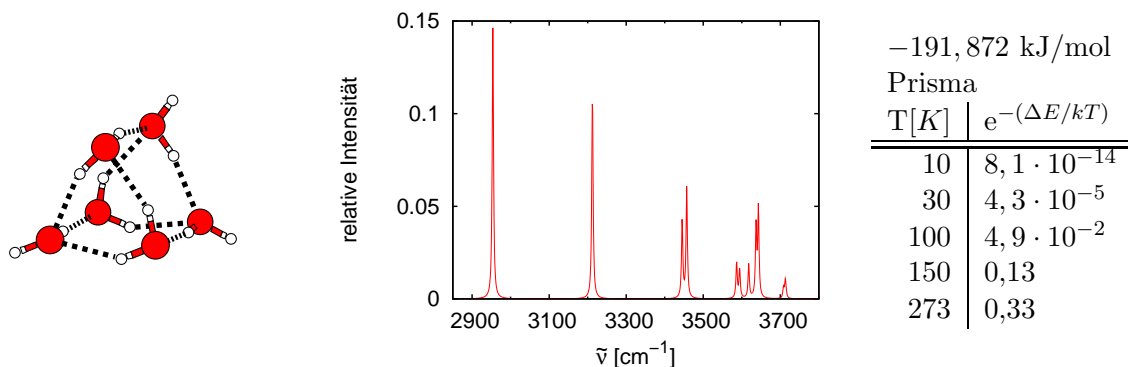


Tabelle 4.3: TTM2-F-Minimalstrukturen, Infrarotspektren und Boltzmannfaktoren bei verschiedenen Temperaturen für $n = 6$.

Neben der Käfigstruktur des globalen Minimums des Hexamers sind noch weitere Isomere mit in seiner Gestalt davon abweichendem Sauerstoffgerüst zu identifizieren. Darunter ist die Buchform, die hier mit $-192,060$ kJ/mol vertreten ist, sowie ein dreieckiges Prisma mit einer Energie von $-191,872$ kJ/mol. Eine unfertig wirkende Chimäre aus beiden ist mit dem lokalen Minimum bei $-192,589$ kJ/mol realisiert. Zusammen mit dem globalen Minimum sind die drei tiefsten Minima von der Käfiggestalt des globalen Minimums. Erst eine absolute Temperatur von höchstens 30 K läßt ausschließlich die drei tiefsten Minima signifikant besetzt sein. Die Mischung aus Buch- und Prismenform weist dort einen Boltzmannfaktor von $7,7 \cdot 10^{-4}$ auf. Bei der Betrachtung der Infrarotspektren der drei tiefsten Minima fällt deren sowohl qualitative als auch in Hinblick auf die relativen Intensitäten quantitative Ähnlichkeit auf. Im Vergleich mit den Spektren der drei anderen Strukturen unterscheiden sich die Maxima in ihrer Lage, so daß unterhalb von 30 K davon auszugehen ist, die Käfigform in Gestalt des globalen Minimums sowie weiterer Orientierungsisomere isoliert darstellen und anhand des IR-Spektrums identifizieren zu können.

4.2.4 TTM2-F-Minima des Dekamers

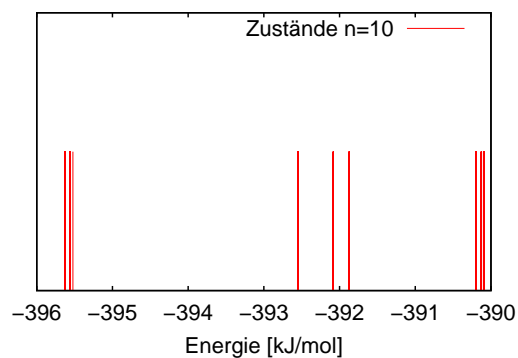
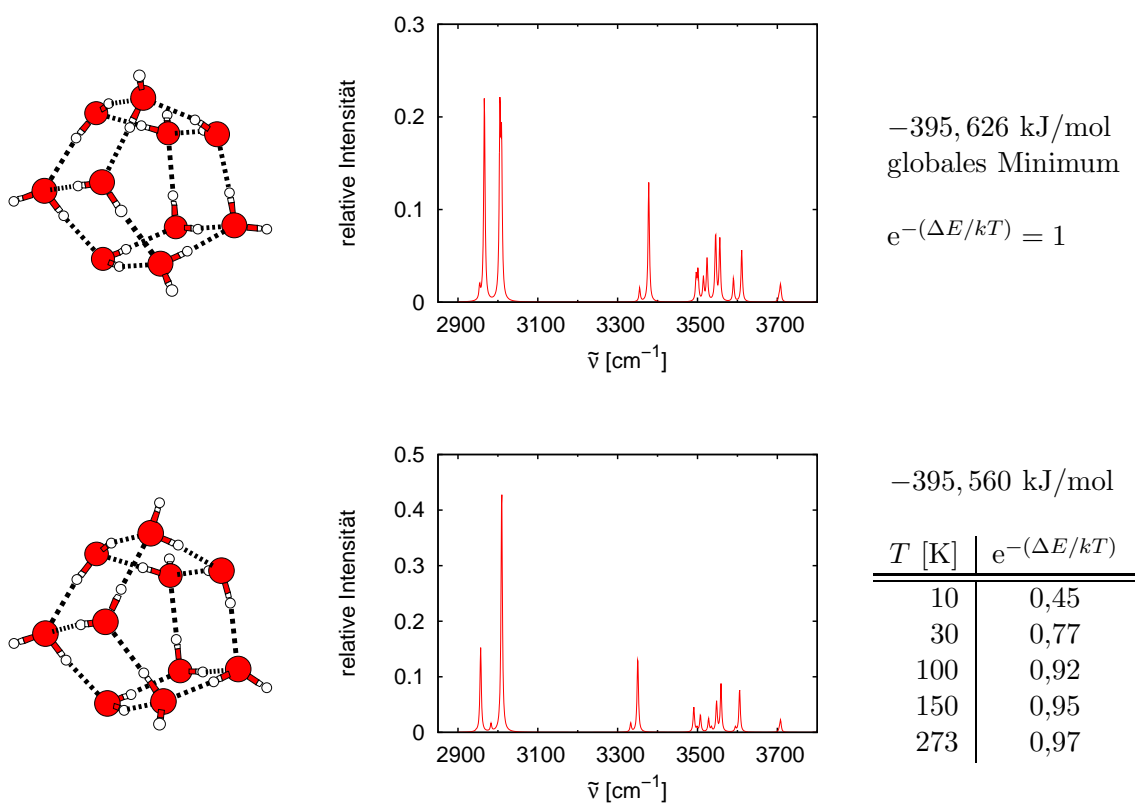


Abbildung 4.9: Ausschnitt aus dem Energiespektrum des Dekamers.



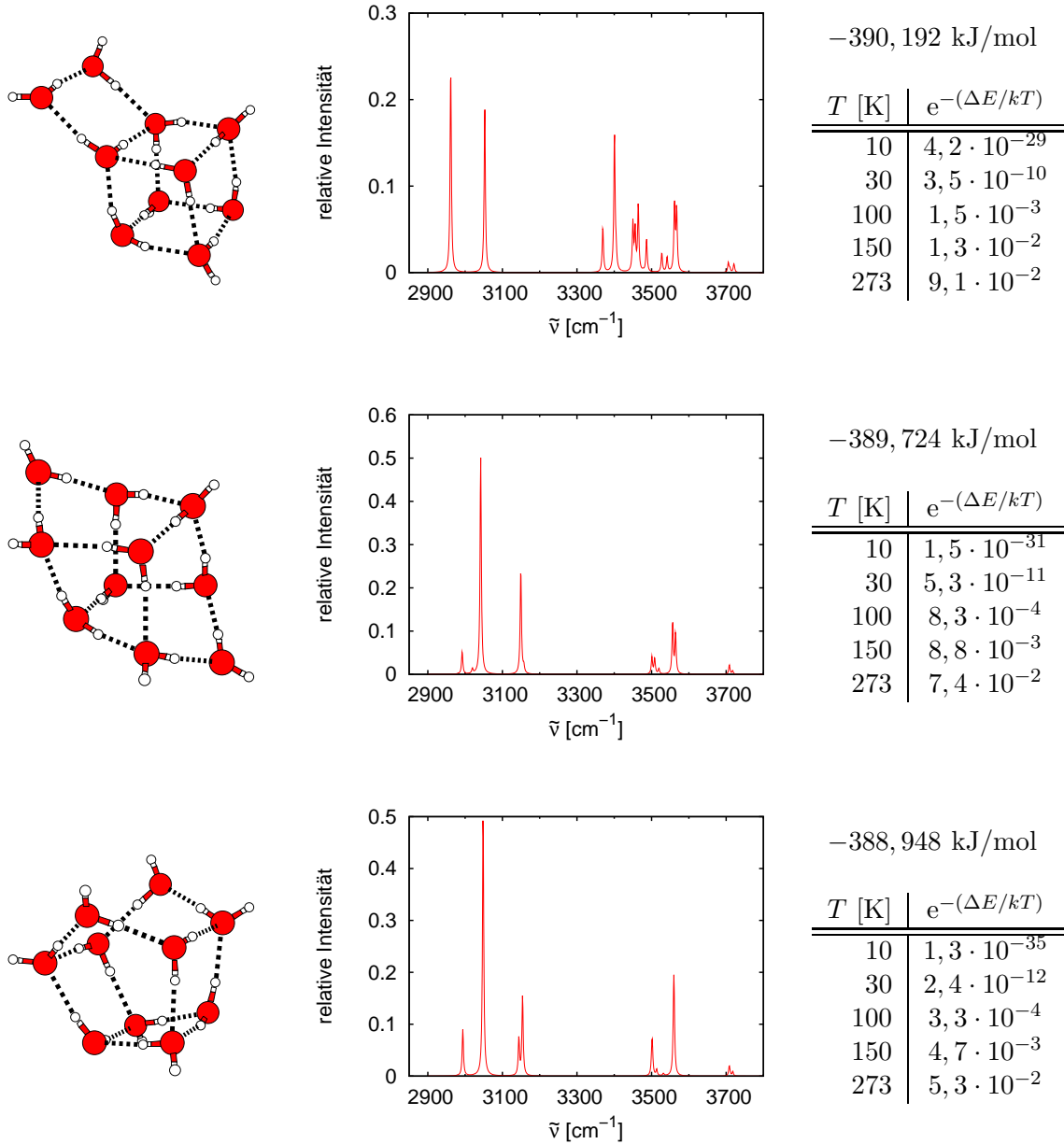


Tabelle 4.4: TTM2-F-Minimalstrukturen, Infrarotspektren und Boltzmannfaktoren bei verschiedenen Temperaturen für $n = 10$.

Im Falle des Dekamers sind die zwei tiefsten Minima als Pentaprismen gegeben. Das globale Minimum besteht aus zwei homodromen 5er Ringen mit gleicher Orientierung, während die 5er Ringe des höher gelegenen lokalen Minimums zwar homodrom jedoch antiparallel orientiert sind. Ein Vergleich der Infrarotspektren zeigt zum einen bei der relativen Intensität ein Maximum bei ca. 3000 Wellenzahlen, das für das erste lokale Minimum eine deutlich höhere Intensität aufweist. Qualitativ sind sich beide Spektren sehr ähnlich, doch ist mit einem Boltzmannfaktor von 0,45

das erste lokale Minimum bereits bei einer absoluten Temperatur von 10 K stark besetzt. Weitere bemerkenswerte Strukturen sind bei größerer Energie anzutreffen. Das sind ein Kubus mit geöffnetem Deckel bei $-390,192$ kJ/mol, eine käfigartige Konfiguration, die an den Käfig des Hexamers erinnert bei $-389,724$ kJ/mol sowie ein entlang seiner Mantelfläche unterbrochenes Pentaprisma mit $-388,948$ kJ/mol. Obwohl das Sauerstoffgerüst der beiden zuletzt genannten lokalen Minima sich deutlich voneinander unterscheidet, sind die Infrarotspektren qualitativ sehr ähnlich. Von der Käfigstruktur zum offenen Pentaprisma gelangt man durch Verdrehen der beiden Fünferinge um 180° . Nur die zuerst genannte Struktur kann bei $T = 100$ K mit einem Boltzmannfaktor von $1,5 \cdot 10^{-3}$ aufwarten. Mithin ist davon auszugehen, daß bei höchstens 30 K pentaprismatische Anordnungen in mannigfachen Varianten der Orientierung der Moleküle vorliegen.

4.2.5 TTM2-F-Minima des 12mers

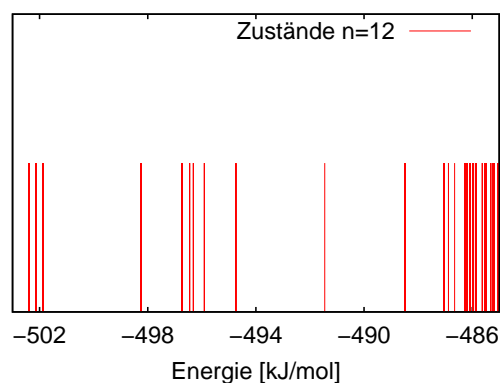
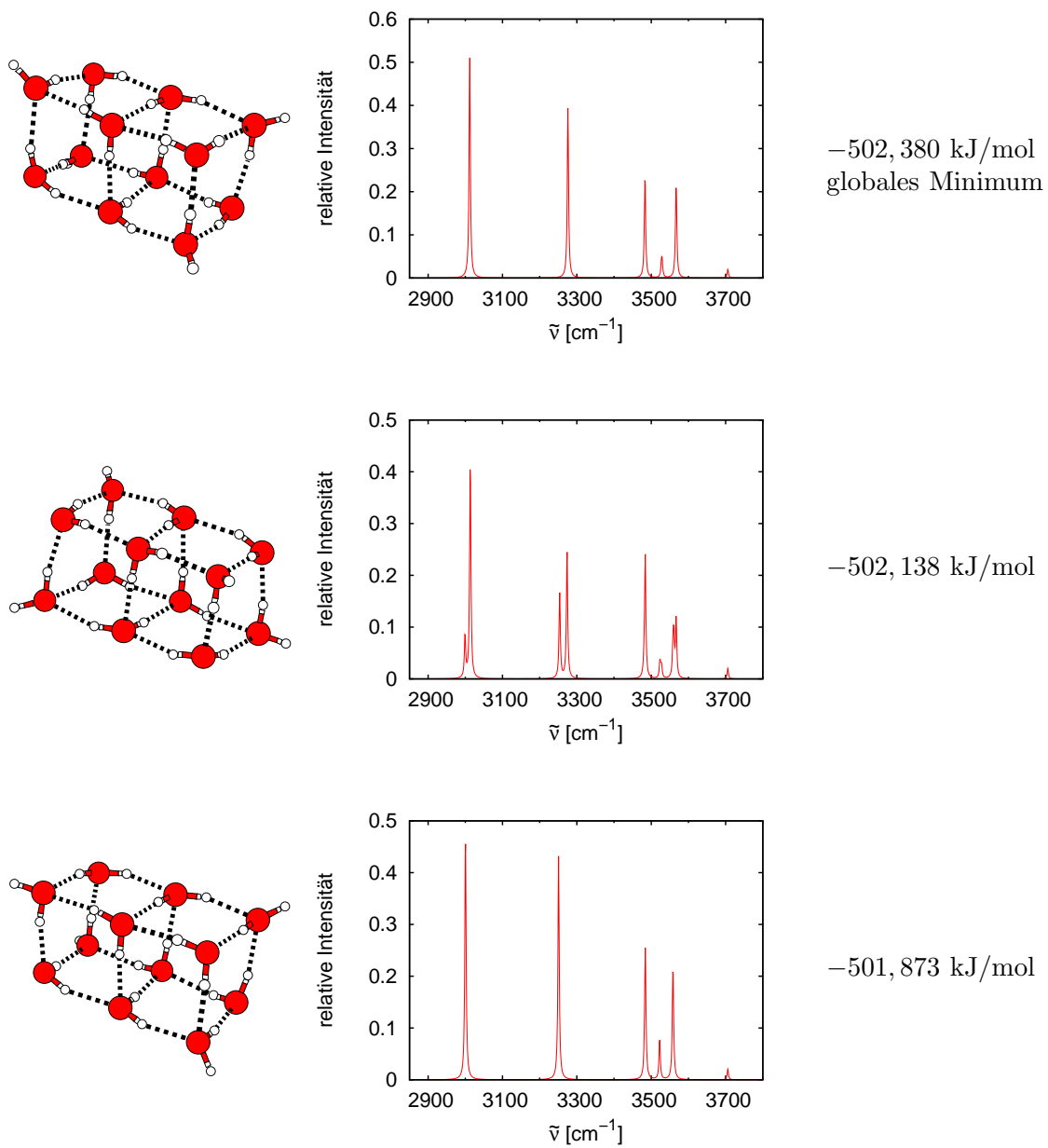


Abbildung 4.10: Ausschnitt aus dem Energiespektrum des Dodekamers.

Unter den Zuständen, die der Ausschnitt des Energiespektrums des Dodekamers zeigt, liegen die zehn tiefsten Minima als Kubenstapel vor. Neben einzelnen Zuständen finden sich auch Gruppen, die von den anderen Zuständen durch Lücken getrennt sind. Alle Strukturen dieser Gruppe sind reine Orientierungsisomere.

spezielle TTM2-F-Minima des 12mers



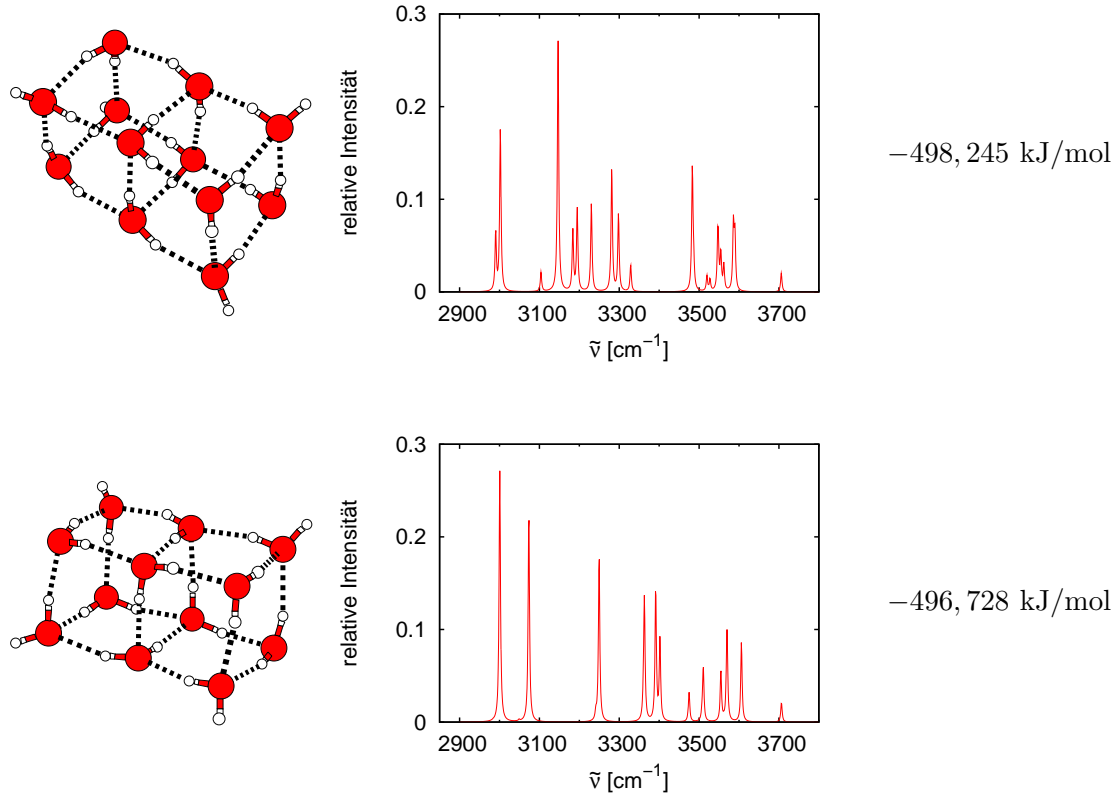


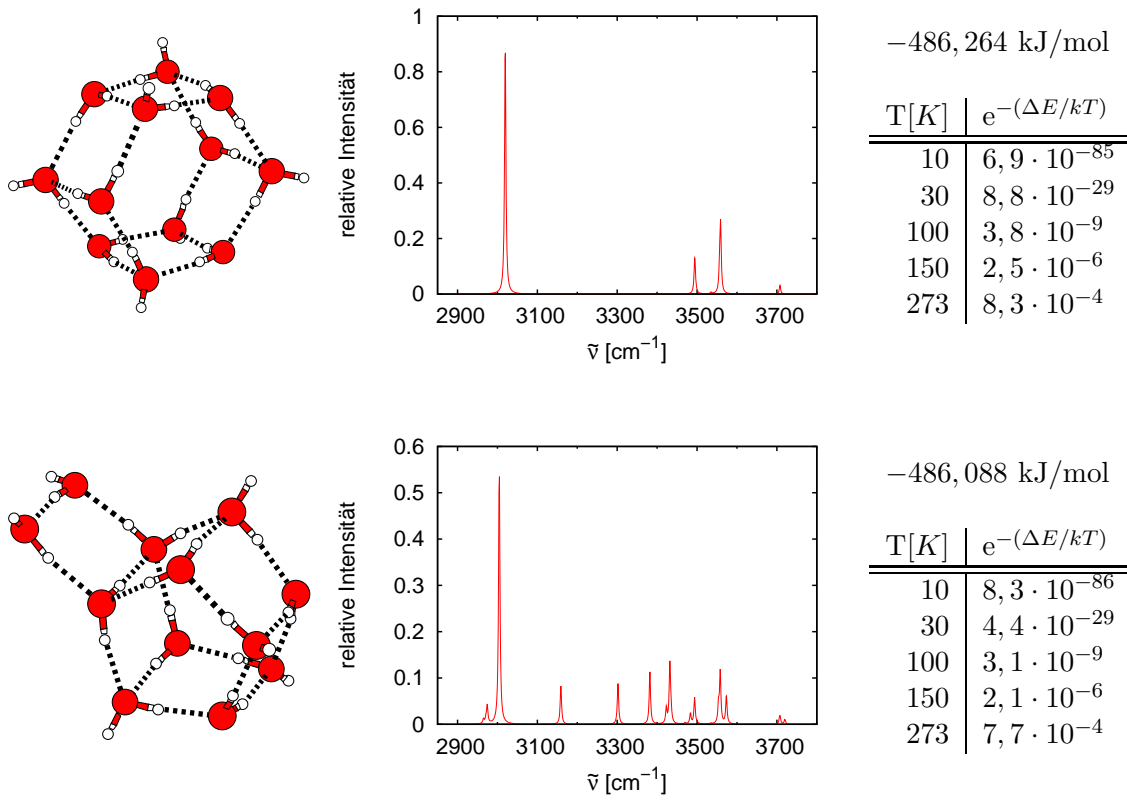
Tabelle 4.5: TTM2-F-Minimalstrukturen und Infrarotspektren für $n = 12$: Kubenstapel.

Die niedrigsten zehn Energieniveaus sind durch Kubenstapel gegeben. Speziell bei den untersten drei Niveaus unterscheidet sich das Wasserstoffbrückennetzwerk in der Homodromiekonfiguration der drei in Längsrichtung angeordneten Viererringe: In Längsrichtung alterniert beim globalen Minimum die Orientierung der Viererringe. Das nächsthöhere lokale Minimum weist zwei benachbarte gleichartig orientierte Viererringe auf. Schließlich sind im drittniedrigsten Niveau alle Viererringe gleichartig orientiert. Innerhalb der sieben weiteren lokalen Minima ist stets der mittlere Viererring noch homodrom, während in wenigstens einer Endfläche ein DDAA-Molekül beide OH-Bindungen in der Ringebene hat und somit die Homodromie aufhebt. Es sind unter den durchmusterten Strukturen mit $n = 12$ keine mit einem abweichenden Sauerstoffgerüst zu finden, deren Energiespektrum einen Überlapp mit dem der Kubenstapel zwischen $-502,380$ kJ/mol und $-491,454$ kJ/mol aufweist. Selbst bei $T = 100$ K sind alle höheren Energieniveaus zu weniger als $2,0 \cdot 10^{-6}$ besetzt, sodaß bei niedrigeren Temperaturen ein deutliches Übergewicht an Kubenstapeln vor allen anderen Strukturen zu erwarten ist. Geht man nun zu noch tieferen Temperaturen von maximal 10 K, so zeigen sich die untersten drei Niveaus nennenswert besetzt. Mit einer Besetzung von $2,6 \cdot 10^{-22}$ und weniger sind alle höheren Niveaus praktisch leer. Vergleicht man die Spektren der drei untersten Niveaus, so ist davon auszugehen, daß selbst eine Überlagerung der drei noch eine eindeutige Identifikation der signifikanten Maxima und somit der Strukturen gestattet.

	$\exp(-\Delta E/kT)$				
$T[\text{K}]$	10	30	100	150	273
$E[\text{kJ/mol}]$					
-502,380	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
-502,138	$5,5 \cdot 10^{-2}$	0,38	0,75	0,82	0,90
-501,874	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,13	0,54	0,67	0,80
-498,245	$2,6 \cdot 10^{-22}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	0,16
-496,728	$3,1 \cdot 10^{-30}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$
-496,451	$1,1 \cdot 10^{-31}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$
-496,313	$2,1 \cdot 10^{-32}$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$
-495,906	$1,6 \cdot 10^{-34}$	$5,4 \cdot 10^{-12}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$
-494,738	$1,2 \cdot 10^{-40}$	$5,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$
-491,454	$8,7 \cdot 10^{-58}$	$9,5 \cdot 10^{-20}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4.6: Boltzmannfaktoren $\exp(-\Delta E/kT)$ von TTM2-F- Minimalstrukturen $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ für verschiedene Temperaturen.

weitere lokale TTM2-F Minima des 12mers



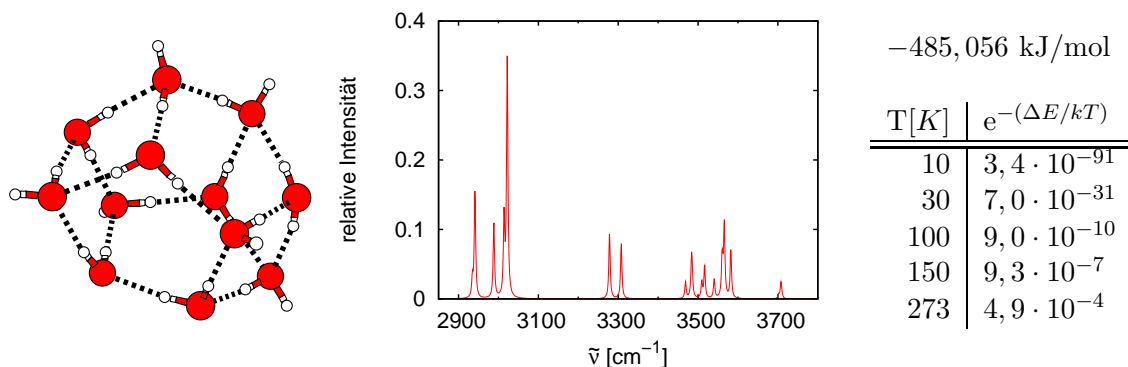


Tabelle 4.7: Lokale TTM2-F-Minimalstrukturen, Infrarotspektren und Boltzmannfaktoren bei verschiedenen Temperaturen für $n = 12$.

Drei weitere Strukturisomere des 12mers weichen von der Anordnung zweier flächenverknüpfter Kuben erheblich ab. Dazu gehören ein hexagonales Prisma, ein pentagonales Prisma mit Henkel sowie eine an einen leeren Käfig erinnernde Struktur. Boltzmannfaktoren zwischen 10^{-10} und 10^{-9} bei $T=100 \text{ K}$ lassen diese Zustände jedoch im Vergleich zu den Kubenstapeln bei derselben Temperatur um den Faktor 1000 schwächer besetzt sein.

4.2.6 lokale TTM2-F-Minima des 16mers

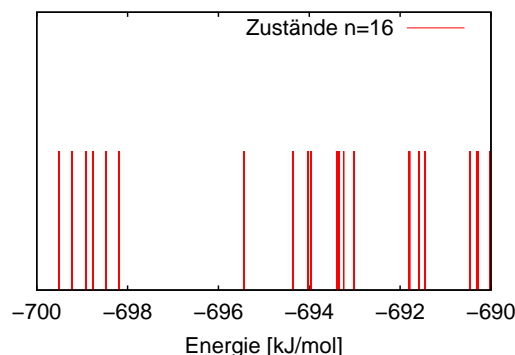
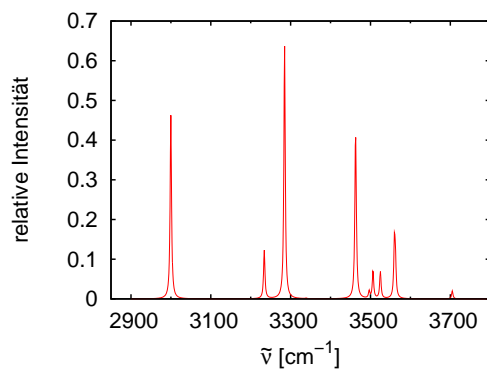
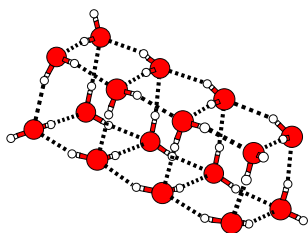


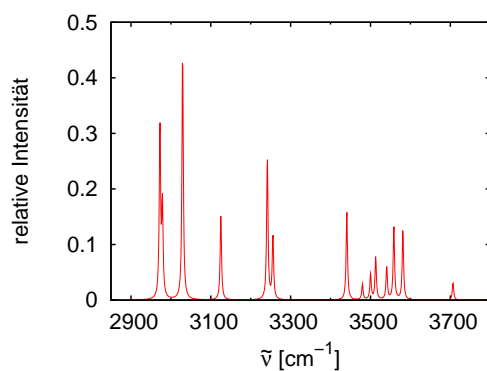
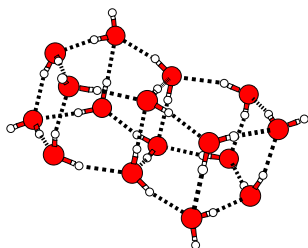
Abbildung 4.11: Ausschnitt aus dem Energiespektrum des 16mers.

Im Ausschnitt des Energiespektrums zeichnet sich am linken Ende eine Gruppe von sechs Zuständen ab, die durch eine Lücke von mehr als 2 kJ/mol vom nächsten Zustand getrennt ist. Alle Mitglieder dieser Gruppe entsprechen von der Struktur ihres Sauerstoffgerüsts dem globalen Minimum; sie sind Stapel aus drei Kuben.



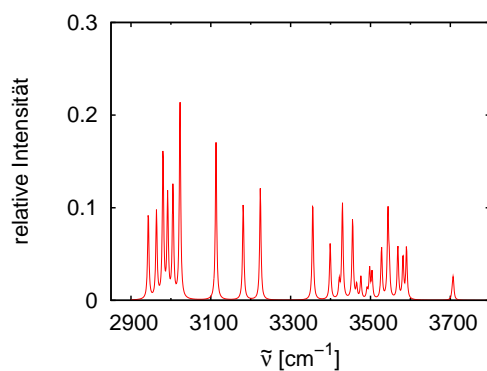
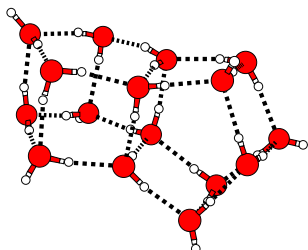
−698,181 kJ/mol

T [K]	$e^{-(\Delta E/kT)}$
10	$1,1 \cdot 10^{-7}$
30	$4,8 \cdot 10^{-3}$
100	0,20
150	0,34
273	0,56



−695,428 kJ/mol

T [K]	$e^{-(\Delta E/kT)}$
10	$4,5 \cdot 10^{-22}$
30	$7,7 \cdot 10^{-8}$
100	$7,3 \cdot 10^{-3}$
150	$3,8 \cdot 10^{-2}$
273	0,17



−691,802 kJ/mol

T [K]	$e^{-(\Delta E/kT)}$
10	$5,3 \cdot 10^{-41}$
30	$3,8 \cdot 10^{-14}$
100	$9,4 \cdot 10^{-5}$
150	$2,1 \cdot 10^{-3}$
273	$3,4 \cdot 10^{-2}$

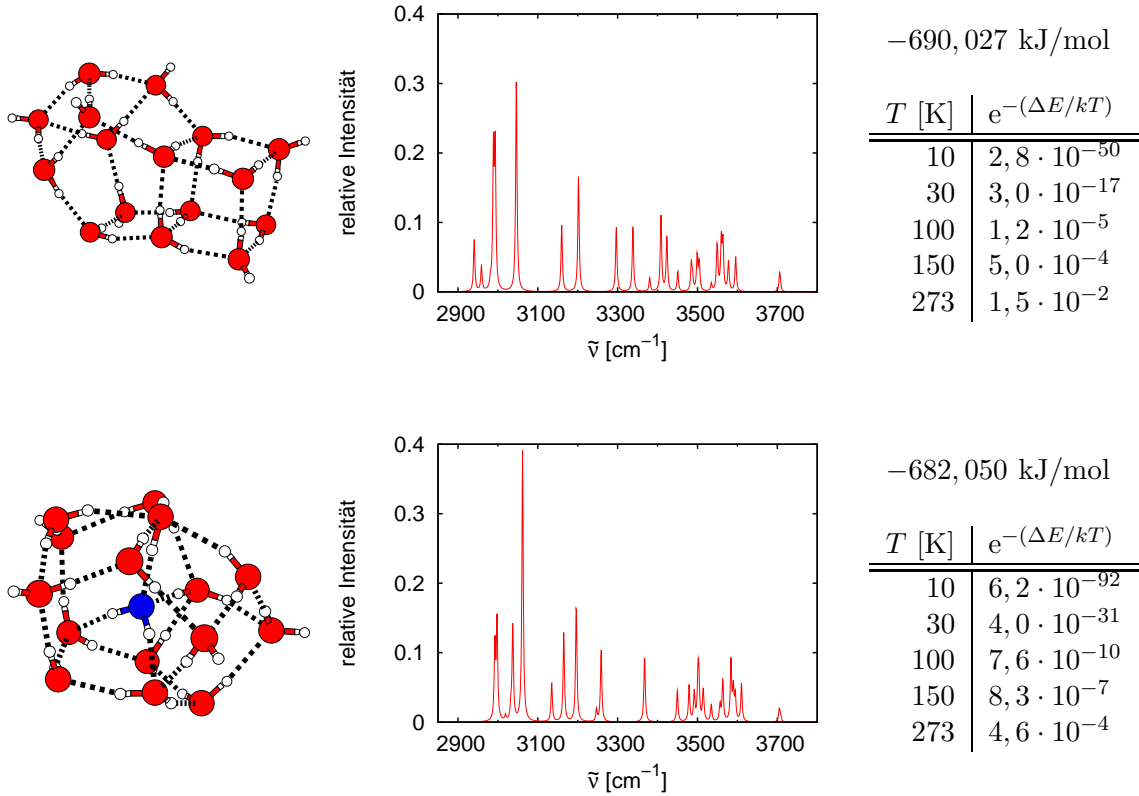


Tabelle 4.8: Lokale TTM2-F-Minimalstrukturen, Infrarotspektren und Boltzmannfaktoren bei verschiedenen Temperaturen für $n = 16$.

Auch unter den lokalen Minima des 16mers befindet sich eine Reihe von Strukturen mit verschiedenem Bauprinzip. Die stapelartige Anordnung, des globalen Minimums mit $-699,515$ kJ/mol findet sich unter anderem mehrmals als lokales Minimum wieder. Dort beträgt die Energie $-698,181$ kJ/mol. Als struktureller Unterschied ist die Homodromiekonfiguration der die Kuben miteinander verbindenden Viererringe zu sehen. Das globale Minimum zeigt ein Alternieren der Orientierungen der OH-Bindungen dieser Ringe von einem Ende zum anderen, wogegen im dargestellten lokalen Minimum alle Ringe gleichartig orientiert sind. Das Muster flächenverknüpfter Pentaprismen, die nicht über ihre fünfeckigen Deckflächen, sondern jeweils über eine viereckige Seitenfläche des Mantels miteinander verknüpft sind, wie es beispielsweise im globalen Minimum des 20mers realisiert ist, kann auch bei $n = 16$ beobachtet werden. Ein lokales Minimum mit einer Energie von $-695,428$ kJ/mol und ein weiteres bei $-691,802$ kJ/mol sind von diesem Typ. Ersteres zeigt seine vier fünfeckigen Deckflächen alle parallel, während letzteres gleichsam beide Pentaprismen um 90° verdreht aneinandergefügt hat. Bei $-690,027$ kJ/mol existiert eine Anordnung, in der zwei um 90° verdreht ineinander geschobene Pentaprismen mit einem Kubus flächenverknüpft sind. Schließlich gibt es den kleinsten clathratartigen Käfig, der im zu dieser Arbeit gehörenden Datenmaterial identifiziert werden konnte, dessen Energie bei $-682,050$ kJ/mol liegt. Er beherbergt ein einzelnes Wassermolekül, und seine Oberfläche wird von 4 Vierer- und 6 Fünferingen begrenzt.

4.2.7 TTM2-F-Minima des 19mers

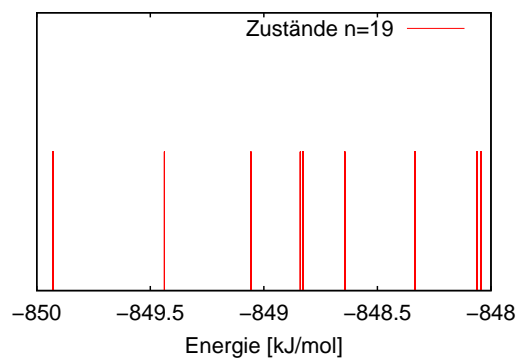
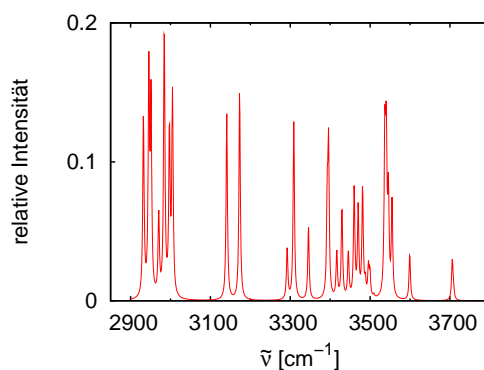
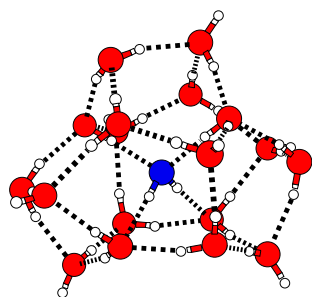
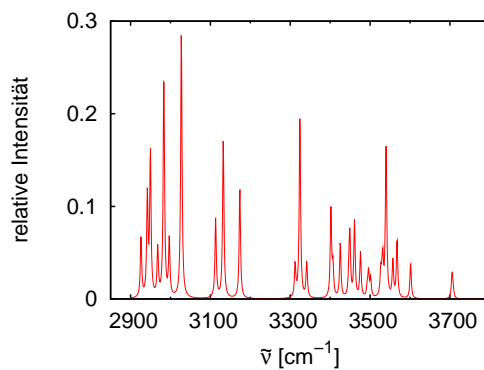
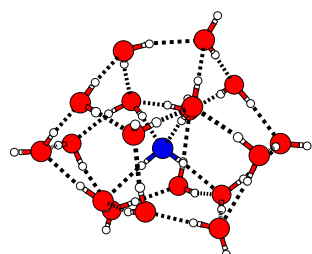


Abbildung 4.12: Ausschnitt aus dem Energiespektrum des 19mers.

Das Energiespektrum des 19mers weist am Ende mit den niedrigsten Energien zwischen den einzelnen Zuständen große Lücken auf. Die fünf tiefsten Minima sind ausnahmslos clathratartige Käfige mit einem inneren Molekül, die Oberfläche wird von 2 Vierer-, 8 Fünfer- und einem Sechsering gebildet. Dabei ist das Muster, in dem die Ringe miteinander verbunden sind, gleich. Folglich handelt es sich ausschließlich um Orientierungsisomere.



–849,930 kJ/mol
globales Minimum



–849,438 kJ/mol

	$\exp(-\Delta E/kT)$				
$T[\text{K}]$	10	30	100	150	273
$E[\text{kJ/mol}]$					
-849,930	1	1	1	1	1
-849,438	$2,7 \cdot 10^{-3}$	0,14	0,55	0,67	0,81
-849,057	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,35	0,50	0,68
-848,839	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,27	0,42	0,62
-848,644	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	0,21	0,36	0,57

Tabelle 4.10: Boltzmannfaktoren $\exp(-\Delta E/kT)$ von TTM2-F- Minimalstrukturen $(\text{H}_2\text{O})_{19}$ für verschiedene Temperaturen.

Strukturänderungen zu reagieren, so daß selbst reine Orientierungsisomere sowohl qualitativ als auch quantitativ deutlich voneinander Abweichende Spektren aufweisen. Somit wird eine Interpretation des Spektrums einer clathratartigen Käfigstruktur und besonders der Superposition der Spektren mehrerer Orientierungsisomere praktisch unmöglich.

4.2.8 TTM2-F Minima des 21mers

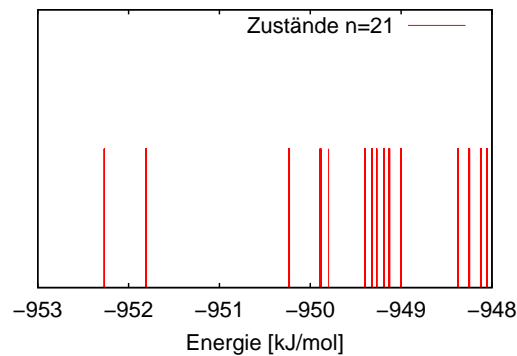
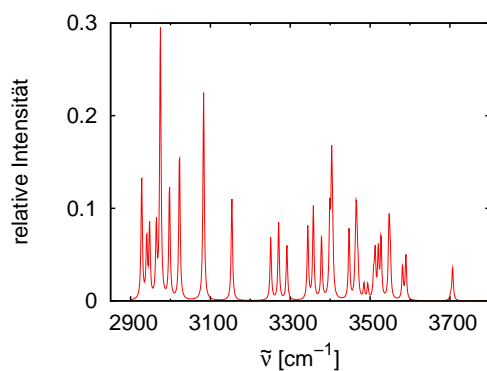
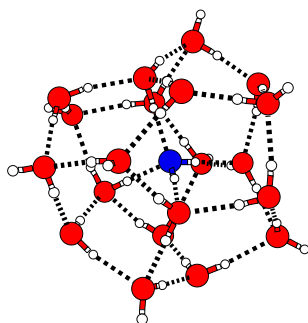
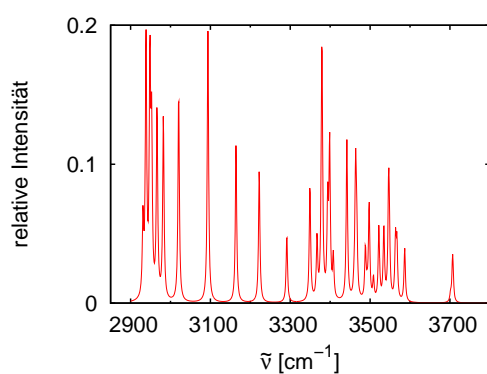
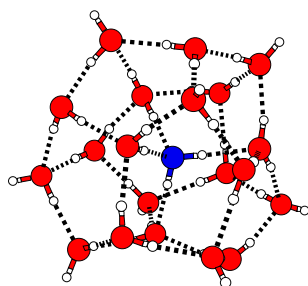


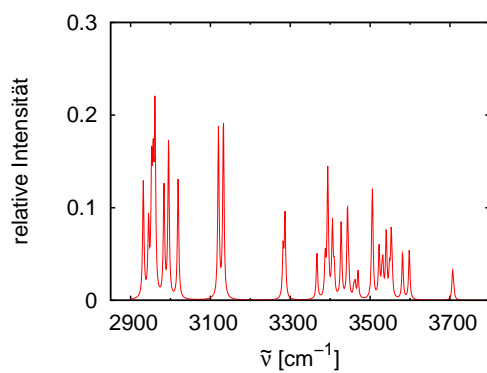
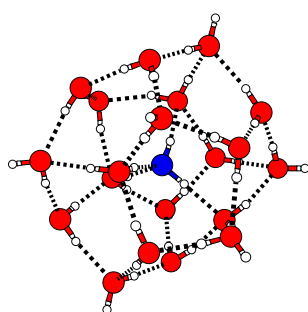
Abbildung 4.13: Ausschnitt aus dem Energiespektrum des 21mers.



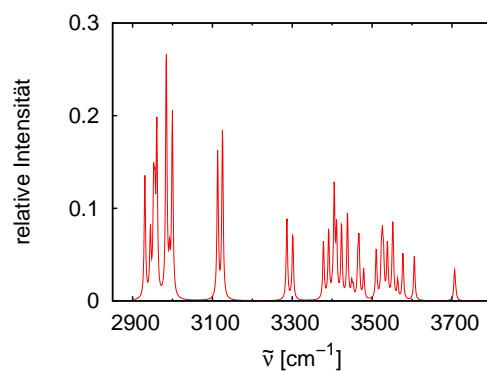
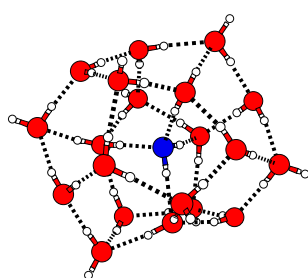
−952,266 kJ/mol
globales Minimum



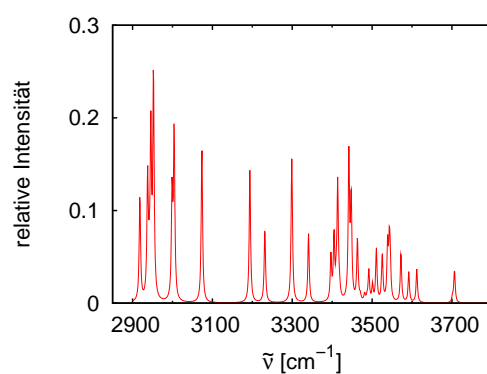
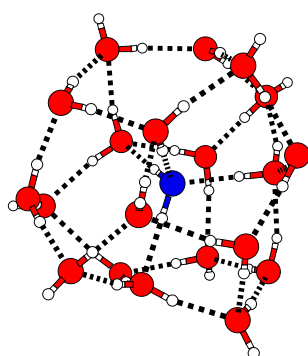
−951,809 kJ/mol



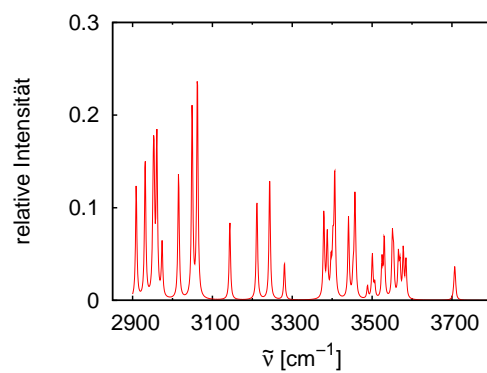
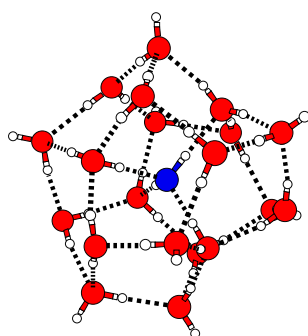
−950,233 kJ/mol



−949,890 kJ/mol



−949,270 kJ/mol



−949,127 kJ/mol

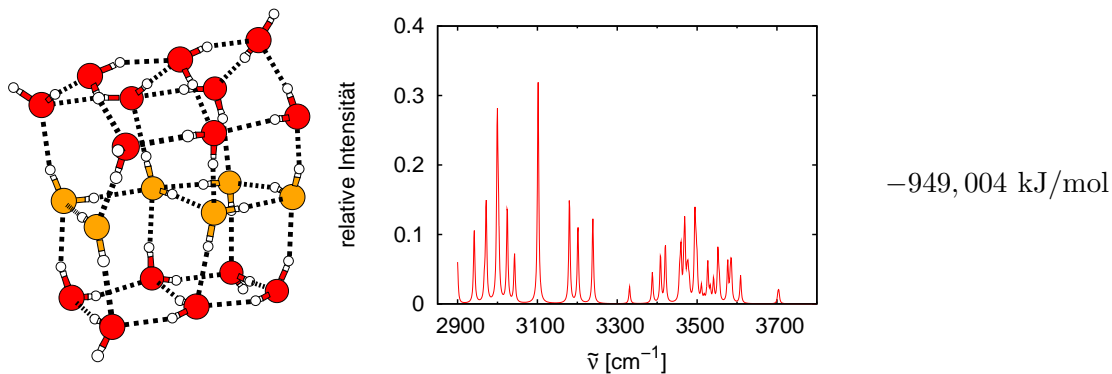


Tabelle 4.11: TTM2-F-Minimalstrukturen und Infrarotspektren für $n = 21$.

	$\exp(-\Delta E/kT)$				
$T[\text{K}]$	10	30	100	150	273
$E[\text{kJ/mol}]$					
-952,266	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
-951,809	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,16	0,58	0,69	0,82
-950,233	$2,4 \cdot 10^{-11}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-2}$	0,20	0,41
-949,890	$3,9 \cdot 10^{-13}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$	0,15	0,35
-949,270	$2,3 \cdot 10^{-16}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-2}$	0,27
-949,127	$4,0 \cdot 10^{-17}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-2}$	0,25
-949,004	$9,2 \cdot 10^{-18}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	0,24

Tabelle 4.12: Boltzmannfaktoren $\exp(-\Delta E/kT)$ von TTM2-F- Minimalstrukturen $(\text{H}_2\text{O})_{21}$ für verschiedene Temperaturen.

Ähnlich der Situation beim 19mer finden sich im Energiespektrum des 21mers zwischen den Strukturen niedrigster Energie größere Lücken. Die Familie der dodekaedrischen Käfige erstreckt sich vom globalen Minimum bei $-952,266 \text{ kJ/mol}$ bis mindestens $-949,127 \text{ kJ/mol}$. Wiederum reagiert das Infrarotspektrum sehr sensitiv auf die Änderung der Orientierung der Moleküle. Sogar subtile Unterschiede in der Energie zweier Strukturen derselben Größe n können einhergehen mit großen Unterschieden der Sauerstoffgerüsts. Dies läßt sich am Beispiel des 21mers gut erkennen. Das globale Minimum ist ein Dodekaeder mit einem inneren Molekül und einer Energie von $-952,266 \text{ kJ/mol}$. Unter den nächsthöheren lokalen Minima existiert eine Variante mit abweichendem Wasserstoffbrückennetzwerk, sie befindet sich bei $-949,127 \text{ kJ/mol}$, doch findet sich mit einer Energie von $-949,004 \text{ kJ/mol}$ eine völlig davon abweichende Geometrie aus je zwei kantenverknüpften Kuben und Pentaprismen. Der relative Unterschied zum Dodekaeder beträgt nur 0,01 % wiewohl der zwischen jenem Dodekaeder und dem gleichfalls dodekaedrischen globalen Minimum 0,3 % beträgt. Durch Untersuchung der aus Kuben und Pentaprismen bestehenden Anordnung wird noch ersichtlich, daß an ihrem Äquator, d.h. in der Ebene zwischen den

beiden Kuben und den beiden Pentaprismen eine Wasserstoffbrücke aufgebrochen ist. Es scheint topologisch unmöglich zu sein, diese Bindung zu schließen ohne eine andere an anderer Stelle aufzubrechen. Dies ist mitnichten eine Besonderheit dieses Clusters, sondern vielmehr Ausdruck eines allgemeineren Phänomens:

4.2.9 TTM2-F-Minima des 22mers

spezielle TTM2-F-Minima des 22mers

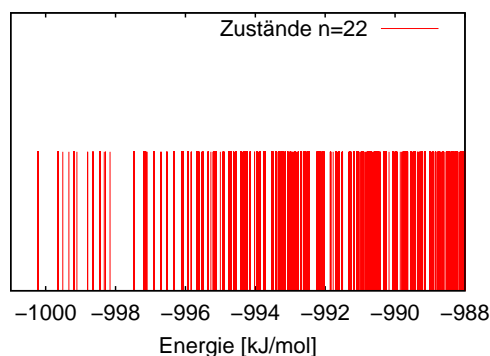
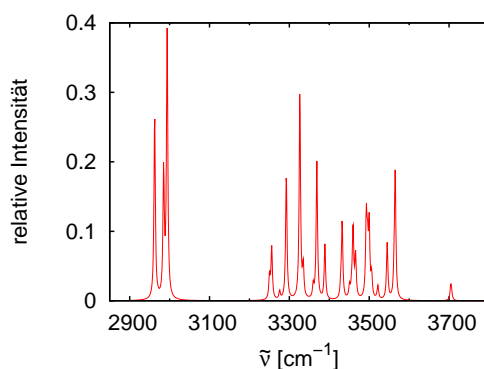
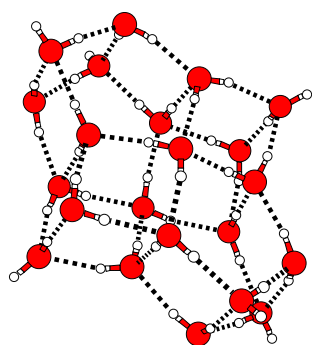
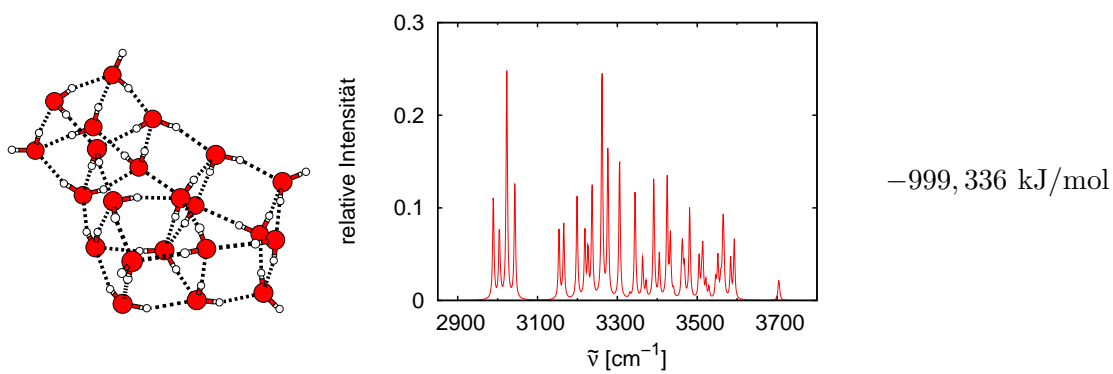
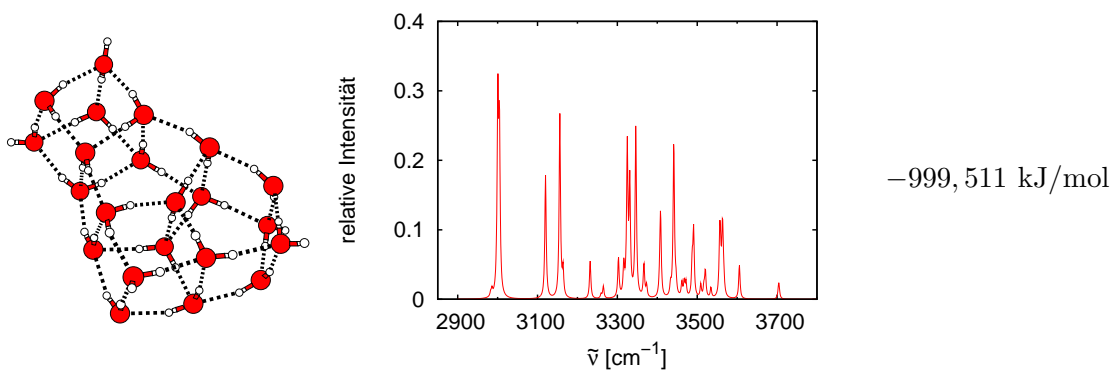
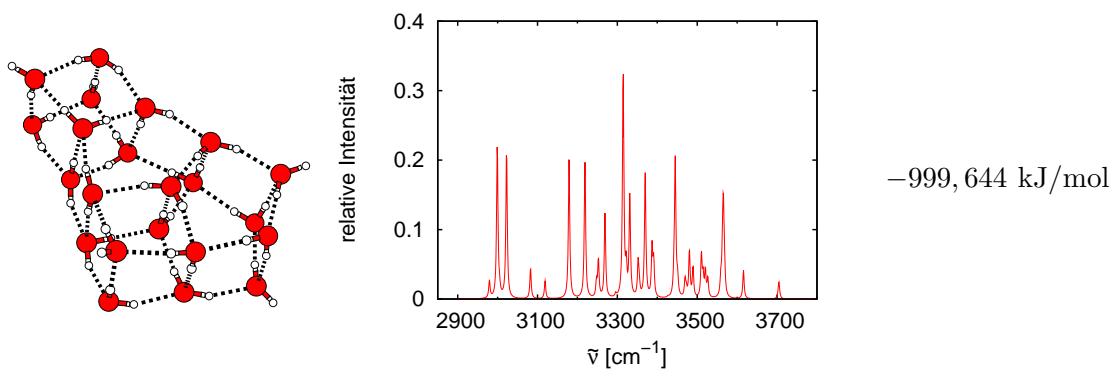


Abbildung 4.14: Ausschnitt aus dem Energiespektrum des 22mers.

Im Energiespektrum setzt sich das globale Minimum am linken Rand bei $-1000,223$ kJ/mol allein vom Rest ab. Zwischen $-999,644$ und $-998,158$ kJ/mol befindet sich eine Gruppe von Zuständen, die alle dasselbe Sauerstoffgerüst aufweisen, das zwar ebenfalls zwei Kuben und zwei Pentaprismen enthält, die aber in einer anderen Kombination miteinander flächenverknüpft sind. Es schließt sich bei $-997,47$ kJ/mol noch ein weiterer Vertreter dieser Strukturklasse an, ehe eine Struktur mit demselben Sauerstoffgerüst wie das globale Minimum erst wieder bei $-997,461$ kJ/mol anzutreffen ist.



$-1000,223$ kJ/mol
globales Minimum



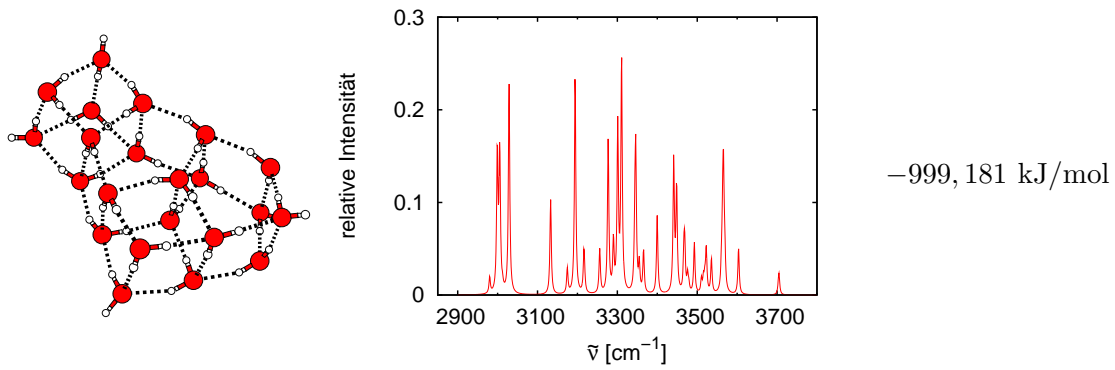
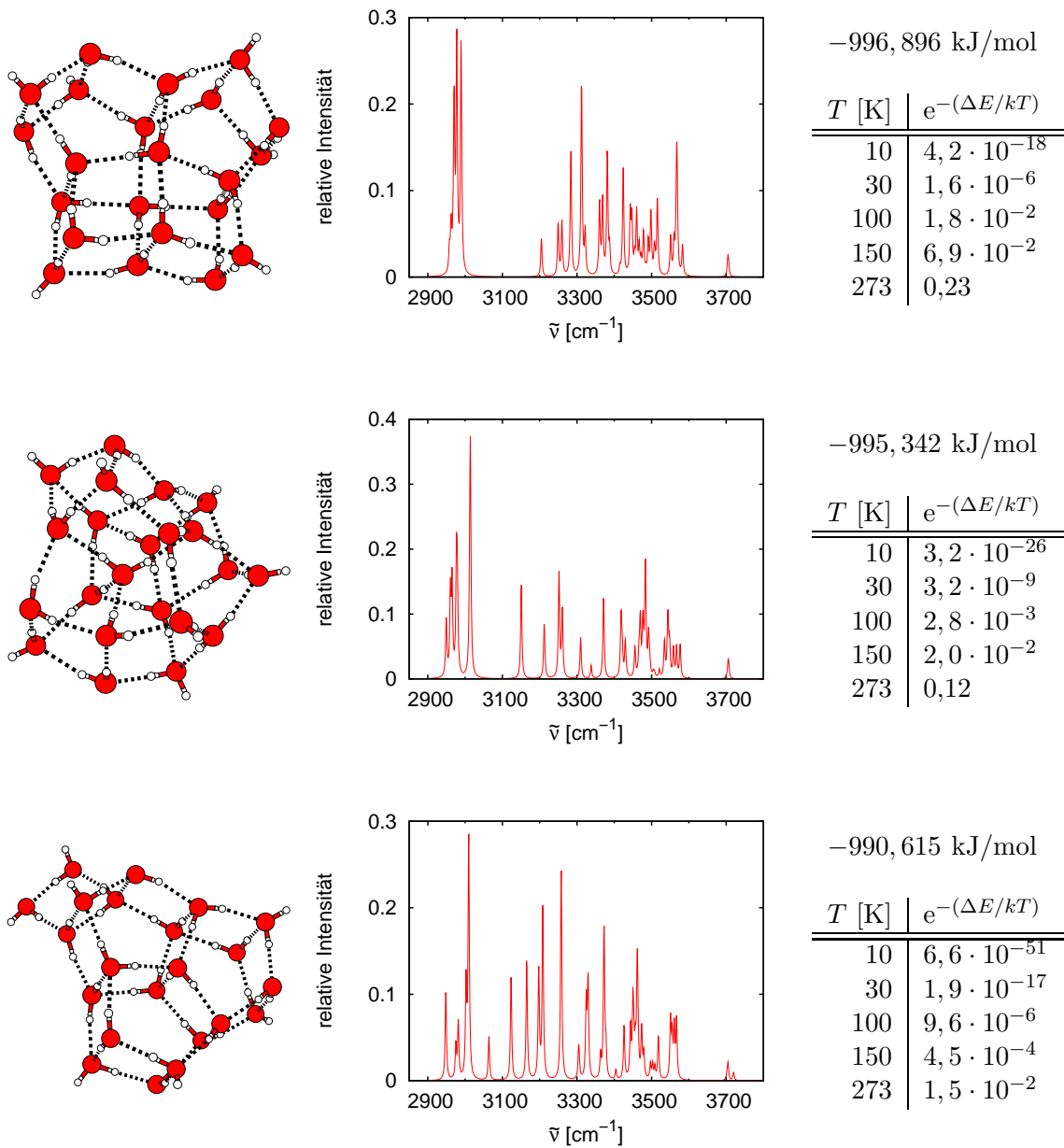


Tabelle 4.13: TTM2-F-Minimalstrukturen und Infrarotspektren für $n = 22$.

	$\exp(-\Delta E/kT)$				
$T[\text{K}]$	10	30	100	150	273
$E[\text{kJ/mol}]$					
-1000,223	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
-999,644	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-2}$	0,50	0,63	0,78
-999,511	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	0,42	0,57	0,73
-999,336	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	0,34	0,49	0,68
-999,181	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,29	0,43	0,63
-999,107	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,26	0,41	0,61
-998,800	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,18	0,32	0,53
-998,647	$5,9 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,15	0,28	0,50
-998,441	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	0,12	0,24	0,46
-998,324	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,10	0,22	0,43

Tabelle 4.14: Boltzmannfaktoren $\exp(-\Delta E/kT)$ von TTM2-F- Minimalstrukturen $(\text{H}_2\text{O})_{22}$ für verschiedene Temperaturen.

weitere lokale TTM2-F-Minima des 22mers



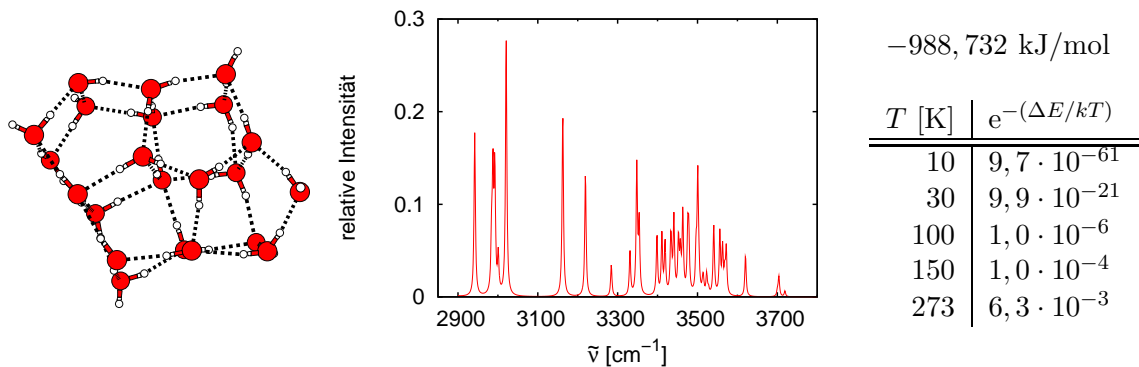


Tabelle 4.15: Lokale TTM2-F-Minimalstrukturen, Infrarotspektren und Boltzmannfaktoren bei verschiedenen Temperaturen für $n = 22$.

Unter den weiteren Strukturen, die 22 Moleküle enthalten, tritt bei $-996,896 \text{ kJ/mol}$ eine weitere aus zwei Kuben und zwei Pentaprismen aufgebaute auf. Mit ihrer an einen Schmetterling erinnernden Form weist sie zwei Symmetrieebenen auf, eine mehr als die vielfach wiederholte Variation im vorangegangenen Abschnitt. Mit einer Energie von $-995,342 \text{ kJ/mol}$ ist auch mit 22 Molekülen ein clathratartiger Käfig möglich. Er enthält ein einzelnes inneres Molekül. An seiner Oberfläche befinden sich 6 Vierer-, 6 Fünfer- und 2 Sechseringe. Außerdem existiert mit einer Energie von $-990,615 \text{ kJ/mol}$ eine Konfiguration aus drei flächenverknüpften Pentaprismen in der Manier des globalen Minimums des 20mers mit einer kantenüberbrückenden Anordnung zweier Moleküle, die an einen Deckel erinnert. Schließlich ist die lokale Minimalstruktur bei $-988,732 \text{ kJ/mol}$ ausschließlich aus Vierer- und Fünferingen zusammengesetzt. Bemerkenswert ist dabei das Vorhandensein eines fünffach koordinierten Wassermoleküls.

4.2.10 TTM2-F-Minima des 24mers

spezielle TTM2-F-Minima des 24mers

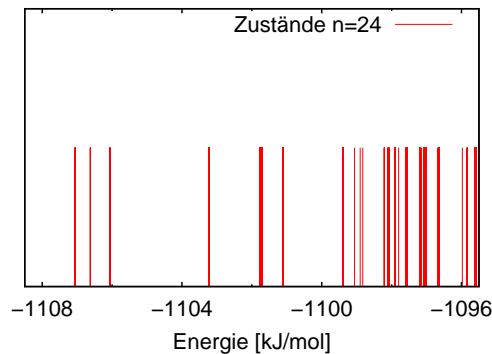
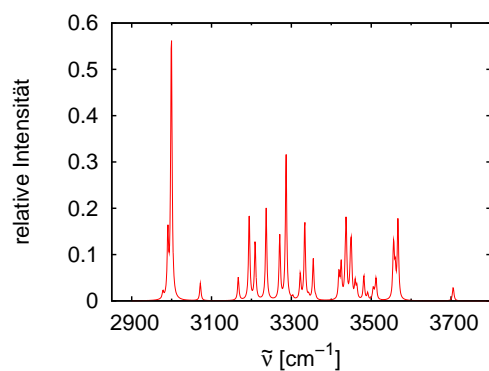
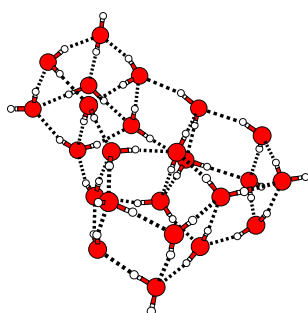
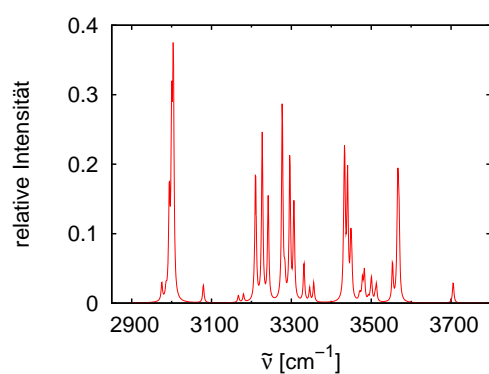
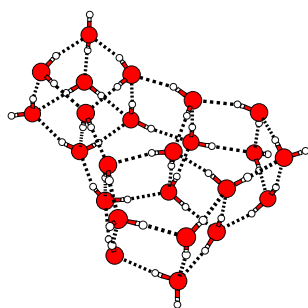


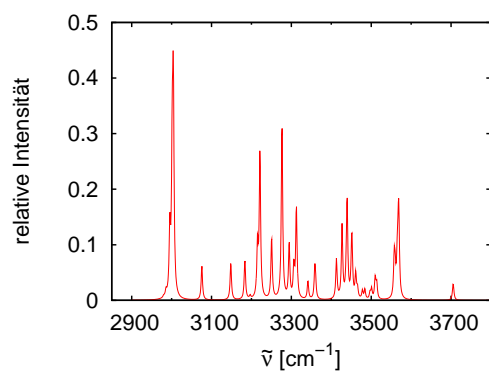
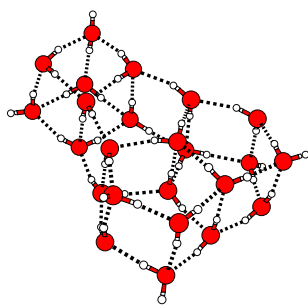
Abbildung 4.15: Ausschnitt aus dem Energiespektrum des 24mers.



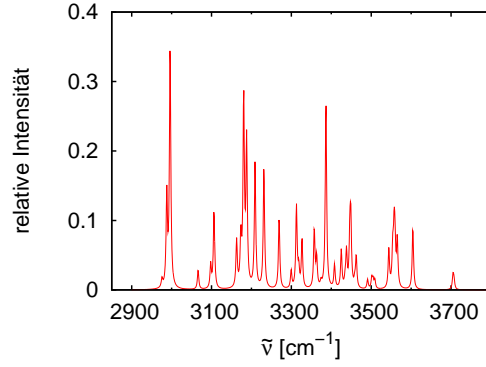
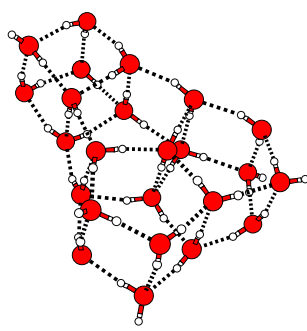
–1107,050 kJ/mol
globales Minimum



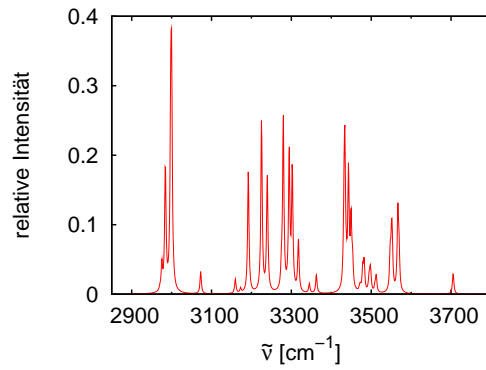
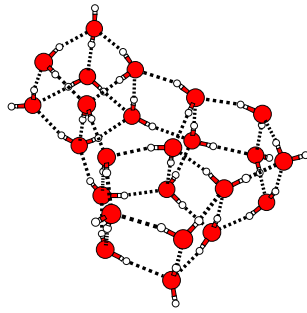
–1106,620 kJ/mol



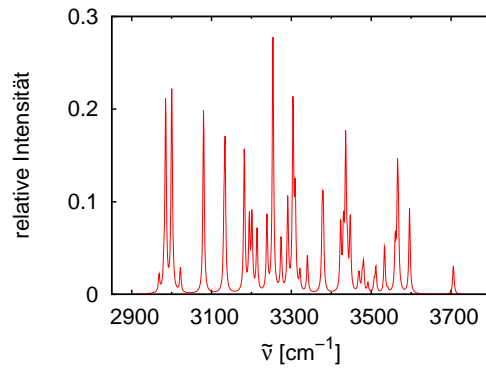
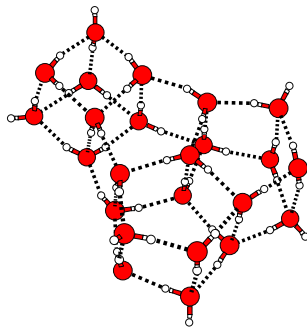
–1106,070 kJ/mol



–1103,231 kJ/mol



–1101,777 kJ/mol



–1101,111 kJ/mol

Tabelle 4.16: TTM2-F-Minimalstrukturen und Infrarotspektren für $n = 24$.

Unter den ausgewählten Strukturen, deren Energiedifferenz mindestens 0,01 kJ/mol beträgt, sind von den 30 ersten auf diese Weise gewonnenen insgesamt sechs mit dem Sauerstoffgerüst des globalen Minimums anzutreffen. Als davon abweichende Struktur existiert bei –1101,719 kJ/mol ein clathratartiger Käfig, und auch weitere höhergelegene Niveaus sind von dieser Gestalt. Mithin überlappen sich die Regionen dieser Strukturen im Energiespektrum. Bis einschließlich –1101,777 kJ/mol sind die Energieniveaus ausschließlich mit Strukturen aus Kuben und Pentaprismen besetzt. Entsprechend der Tabelle sind bei einer Temperatur von 10 K nur die untersten

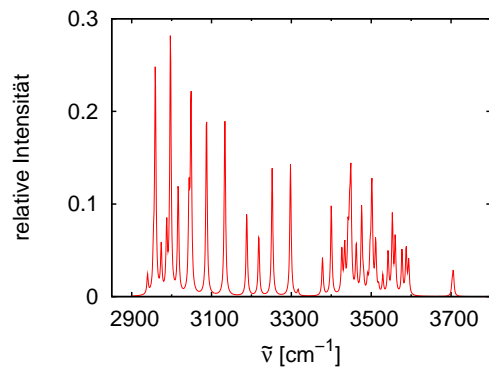
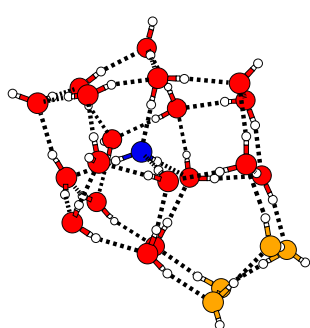
	$\exp(-\Delta E/kT)$				
$T[\text{K}]$	10	30	100	150	273
$E[\text{kJ/mol}]$					
-1107,050	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
-1106,620	$5,7 \cdot 10^{-3}$	0,18	0,60	0,71	0,83
-1106,070	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,31	0,46	0,65
-1103,231	$1,1 \cdot 10^{-20}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	0,19
-1101,777	$2,9 \cdot 10^{-28}$	$6,6 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-2}$
-1101,111	$9,6 \cdot 10^{-32}$	$4,6 \cdot 10^{-11}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 4.17: Boltzmannfaktoren $\exp(-\Delta E/kT)$ von TTM2-F- Minimalstrukturen $(\text{H}_2\text{O})_{24}$ für verschiedene Temperaturen.

drei Niveaus nennenswert besetzt, alle höhergelegenen sind dies zu höchstens $1,1 \cdot 10^{-20}$. Abgesehen von der Schwierigkeit, die zugrunde liegende Struktur an ihrem Infrarotspektrum erkennen zu können, ist davon auszugehen, keine Struktur mit abweichendem Sauerstoffgerüst anzutreffen. Der Unterschied zwischen den drei tiefsten Niveaus manifestiert sich in der Homodromiekonfiguration der drei Pentaprismen. Es gibt jeweils ein Pentaprisma, dessen beiden Fünferinge homodrom sind, wobei die Orientierung gegensinnig ist. Dieses Pentaprisma ist ausschließlich in der globalen Minimalstruktur mit dem Kubus flächenverknüpft. In den höherliegenden lokalen Minima mit dem zugrunde liegenden Sauerstoffgerüst ist die Homodromiesituation an anderen Stellen verändert. Die Struktur bei -1103,231 kJ/mol ist der Viererring, der die Endfläche des Kubus bildet, nichthomodrom. In der bei -1101,777 kJ/mol folgenden Struktur ist überhaupt kein homodromer Fünfering enthalten. Auch die Homodromie der Ränder des aus den drei Pentaprismen gebildeten Rumpfes in Gestalt des globalen Minimums des 20mers ist unterbrochen.

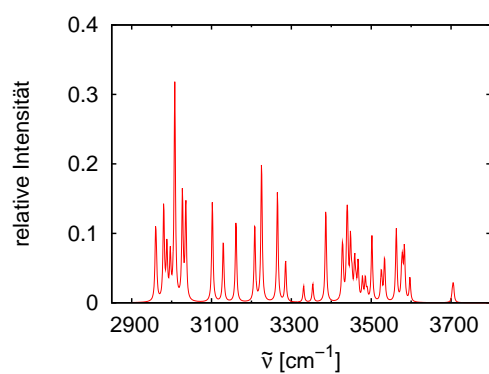
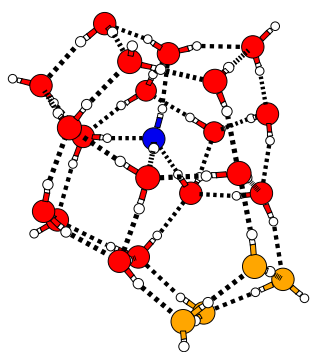
Mit dem 24mer lässt sich der Zusammenhang zwischen Homodromiesituation in einem Cluster und seiner Energie relativ zu anderen Clustern derselben Strukturfamilie herstellen. Niedrigere Energie geht im allgemeinen mit vermehrter Homodromie einher. Ob dem ein Maximalprinzip zugrundeliegt, d.h. die Cluster innerhalb einer Strukturfamilie mit maximal möglicher Anzahl homodromer Ringe auch tatsächlich die geringste Energie aufweisen, kann hier jedoch nicht geklärt werden. Notwendig dazu ist die Klassifikation aller möglichen Orientierungsisomere innerhalb einer Strukturfamilie. In Anbetracht des über die Anzahl der für diese Arbeit vorliegenden Cluster und die Abwesenheit geeigneter computergestützter Vergleichsmethoden gesagten (vgl. 4.2.1), ist dies auch nicht zu leisten gewesen.

weitere lokale TTM2-F-Minima des 24mers



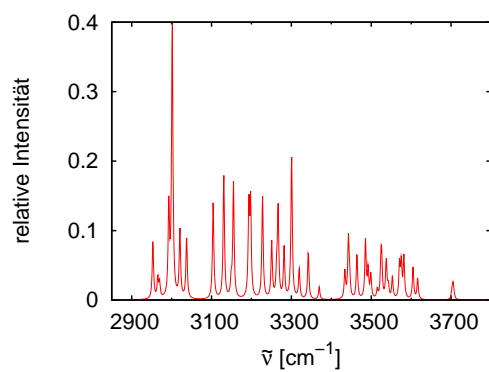
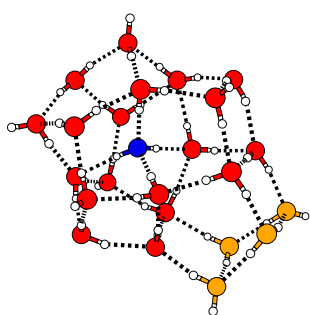
−1101,719 kJ/mol

T [K]	$e^{-(\Delta E/kT)}$
10	$1,5 \cdot 10^{-28}$
30	$5,3 \cdot 10^{-10}$
100	$1,7 \cdot 10^{-3}$
150	$1,4 \cdot 10^{-2}$
273	$9,6 \cdot 10^{-2}$



−1099,395 kJ/mol

T [K]	$e^{-(\Delta E/kT)}$
10	$1,1 \cdot 10^{-40}$
30	$4,7 \cdot 10^{-14}$
100	$1,0 \cdot 10^{-4}$
150	$2,2 \cdot 10^{-3}$
273	$3,4 \cdot 10^{-2}$



−1097,554 kJ/mol

T [K]	$e^{-(\Delta E/kT)}$
10	$2,6 \cdot 10^{-50}$
30	$2,9 \cdot 10^{-17}$
100	$1,1 \cdot 10^{-5}$
150	$4,9 \cdot 10^{-4}$
273	$1,5 \cdot 10^{-2}$

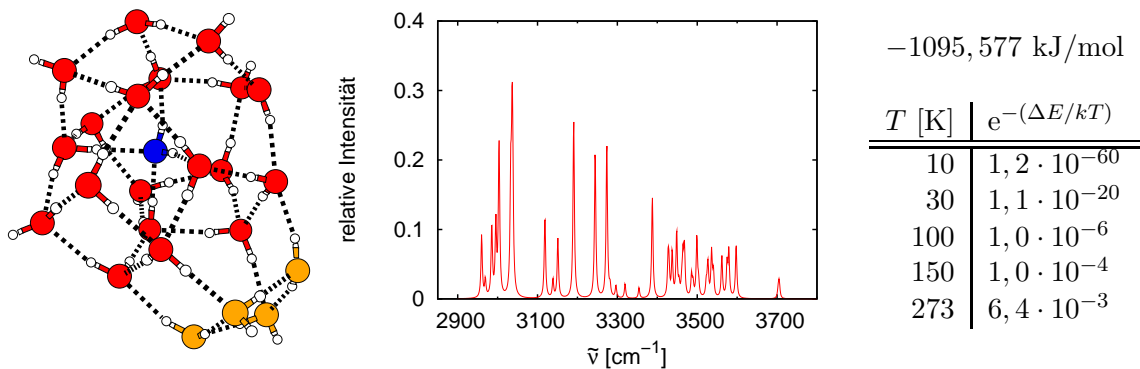


Tabelle 4.18: Lokale TTM2-F-Minimalstrukturen, Infrarotspektren und Boltzmannfaktoren bei verschiedenen Temperaturen für $n = 24$.

Auch das 24mer existiert in einer Konfiguration als clathratartiger Käfig. Alle in (Tab.4.18) gezeigten Strukturen bestehen aus einem Käfiganteil mit 20 Molekülen, wobei das innere Molekül bereits mitgezählt ist, sowie einer pentaprisatischen Ausstülpung. Bei einer Energie von $-1101,719 \text{ kJ/mol}$ ist allerdings noch bei $T = 100 \text{ K}$ ein Boltzmannfaktor von lediglich $1,7 \cdot 10^{-3}$ für das am tiefsten gelegene lokale Minimum zu verzeichnen.

TTM2-F-Minima des 25mers

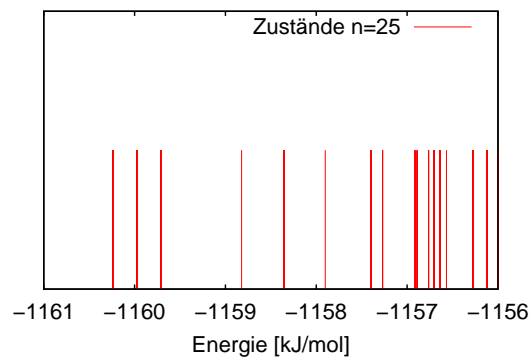
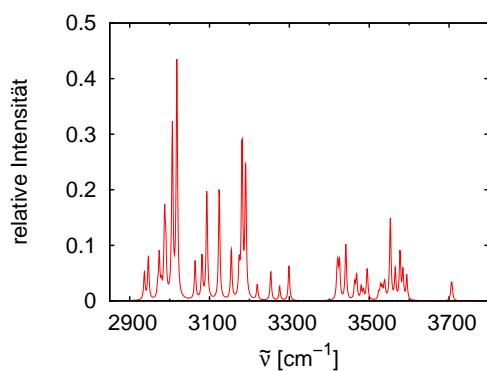
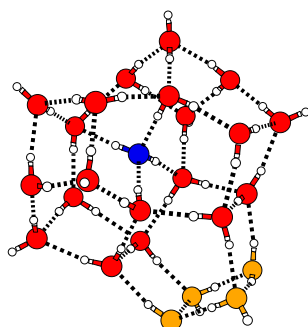
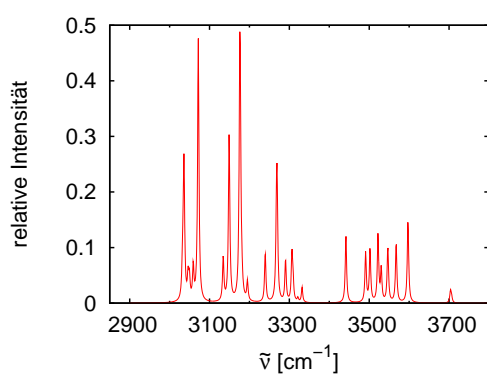
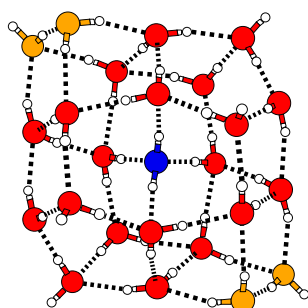


Abbildung 4.16: Ausschnitt aus dem Energiespektrum des 25mers.



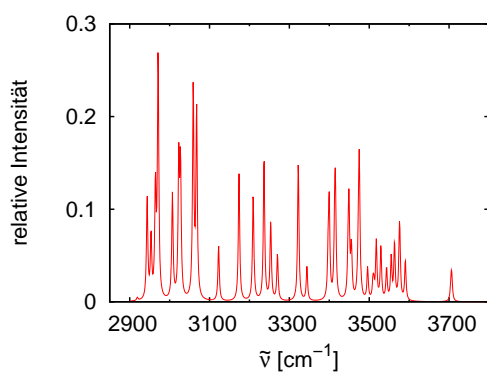
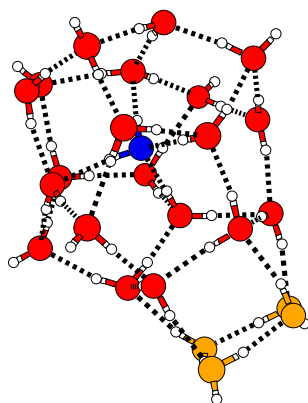
−1160,237 kJ/mol
globales Minimum

$$e^{-(\Delta E/kT)} = 1$$



−1159,969 kJ/mol

T [K]	$e^{-(\Delta E/kT)}$
10	$4,0 \cdot 10^{-2}$
30	0,34
100	0,73
150	0,81
273	0,89



−1159,710 kJ/mol

T [K]	$e^{-(\Delta E/kT)}$
10	$1,8 \cdot 10^{-3}$
30	0,12
100	0,53
150	0,66
273	0,79

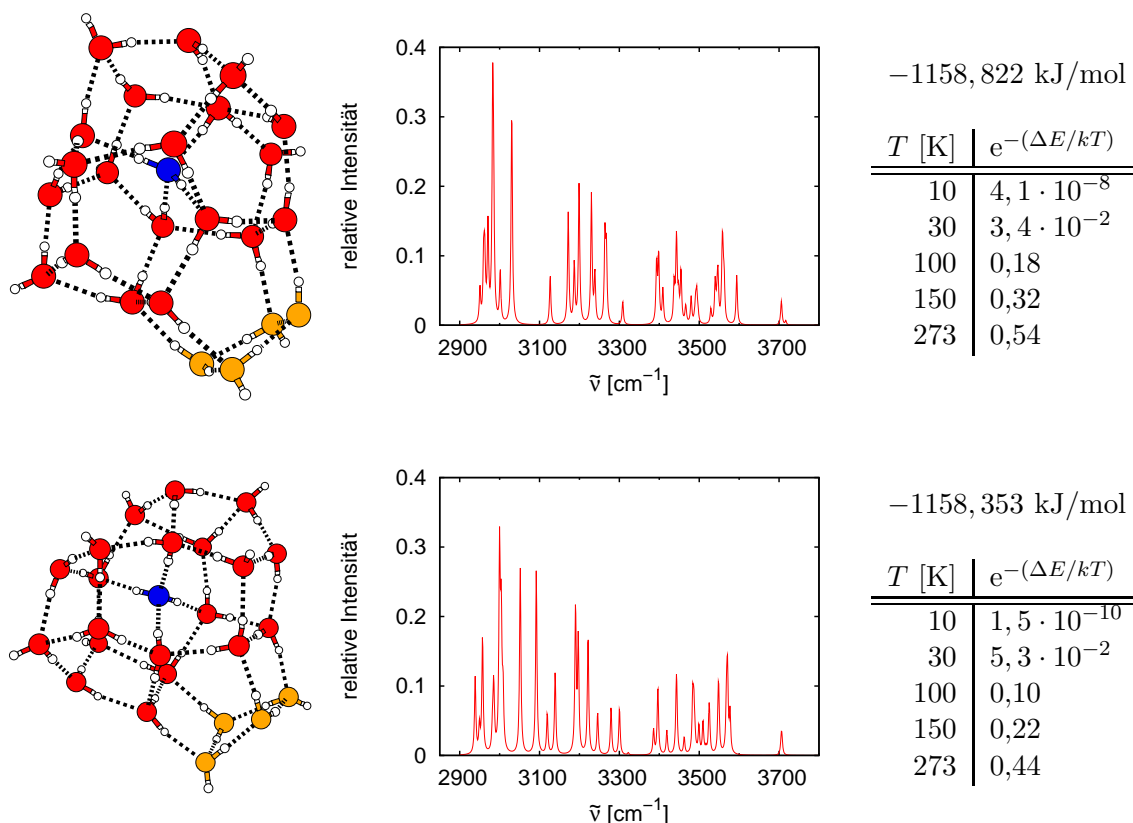


Tabelle 4.19: TTM2-F Minimalstrukturen, Infrarotspektren und Boltzmannfaktoren bei verschiedenen Temperaturen für $n = 25$.

Die fünf tiefsten Minima des 25mers sind clathratartige Käfige mit einem inneren Molekül. Ohne ihre Ausstülpungen verbleibt ein Käfiganteil aus zusammen mit dem inneren Wassermolekül 21 Molekülen. Dabei ist das erste lokale Minimum mit $-1159,969$ kJ/mol am regelmäßigsten geformt. Es hat zwei an gegenüberliegenden Seiten des Käfigs ansetzende kubische Ausstülpungen. Der Blick auf die Boltzmannfaktoren zeigt für das lokale Minimum bei $-1159,710$ kJ/mol immer noch einen Wert von 0,12 bei 30 K. So verschieden, wie die drei Clusterstrukturen sind, bestehen zwischen ihren Infrarotspektren deutliche Unterschiede. Somit ist von der Identifikation basierend auf dem Infrarotspektrum des globalen Minimums nur bei Temperaturen deutlich unterhalb von 30 K auszugehen, falls nicht noch weitere Struktur- oder Orientierungsisomere unterhalb des ersten lokalen Minimums bei $-1159,929$ kJ/mol existieren.

4.2.11 Nachbemerungen

Die Betrachtung der lokalen TTM2-F-Minimalstrukturen zeigt neben der jeweiligen Strukturfamilie, die durch das Sauerstoffgerüst des globalen Minimums gegeben ist, weitere davon abweichende Strukturfamilien. Innerhalb jeder Familie existiert wiederum eine Reihe von Orientierungsisomeren. Dies ist auch bei der Verwendung anderer Potentiale der Fall. Spezielle Familien sind einerseits die fullerenartigen Strukturen und andererseits stapelartige Strukturen, die auch

als Nanoröhrchen zu bezeichnen sind. Beide Gruppen sind bezüglich der Optimierung stabil, doch im Vergleich mit den globalen Minima derselben Anzahl von Molekülen ist ihre Energie deutlich größer, und die Differenz wächst noch mit der Anzahl an Molekülen an. Schon bei $n = 18$ beträgt sie mehr als 10 kJ/mol und wächst bis auf etwa 45 kJ/mol für das 32mer. Der Vergleich mit den Fullerenstrukturen fällt sogar noch drastischer aus. Im Falle des 20mers liegt das globale Minimum mehr als 60 kJ/mol und im Falle des 24mers ist das globale Minimum mehr als 85 kJ/mol tiefer als die Fullerenstruktur derselben Größe.

Ohne ein inneres Molekül sind die clathratartigen Strukturen folglich nicht konkurrenzfähig, erst ein inneres Molekül verbessert die Situation. Allerdings stören die Wasserstoffbrückenbindungen vom und zum zentralen Molekül die geometrische Ordnung. Für das 21mer heißt dies einen deformierten Käfig, unter Beibehaltung der 5^{12} Gestalt. Damit stellt sich unmittelbar die Frage nach der Relevanz dieser Strukturen. Ihre Existenz ist nicht anzuzweifeln, doch ergeben die jeweilige Energiedifferenz zum globalen Minimum zusammen mit der Temperatur Boltzmannfaktoren, die sehr klein sind. Man vergleiche dazu die Boltzmannfaktoren der verschiedenen Orientierungsisomere des aus zwei flächenverknüpften Kuben aufgebauten Dodekamers (Tab. 4.1) mit der Energiedifferenz des hexagonalen Nanoröhrchens aus 18 Molekülen zum globalen Minimum. Um etwa 150 K herum erreicht der Boltzmannfaktor eine Größenordnung im Promillebereich. Nanoröhrchen gehören somit zumindest nicht zur dominanten Spezies, und entsprechendes gilt auch für die Fullerenstrukturen. Da die Boltzmannfaktoren mit der Temperatur anwachsen, ist der Einfluß der Temperatur selbst auf die Clusterstruktur zu berücksichtigen, d.h. bei entsprechend hohen Temperaturen schmelzen die Cluster, und dynamische Prozesse bewirken dann einen Übergang von einer Strukturklasse zur anderen.

Der fest-flüssig Phasenübergang kann als eine Möglichkeit zur Isomerisation zwischen einer Anzahl verschiedener Isomere aufgefaßt werden. Als notwendige Bedingung für einen scharf definierten Übergang zwischen fester und flüssiger Phase ist von der Existenz einer Energielücke zwischen dem globalen Minimum oder tiefliegenden lokalen Minima und höher gelegenen Minima auszugehen. Der Blick auf die Energiespektren der TTM2-F-Minima zeigt durchaus solche Lücken bei verschiedenen Clustergrößen. Wenngleich sich die Energieintervalle verschiedener Strukturfamilien, z.B. beim 22mer überschneiden, reicht ein Positionswechsel eines Moleküls allein für einen Übergang zwischen diesen Strukturen nicht hin. Stattdessen erscheint ein Schmelzen mit anschließendem Erstarren bei entsprechendem Temperaturverlauf als der realistischste Ablauf.

Anhand der OH-Streckschwingungsspektren, die bei zwei unterschiedlichen Temperaturen von $(\text{H}_2\text{O})_9$ Wasserclustern gewonnen werden konnten, im Verein mit Molekulardynamik-Simulationen Temperaturen für diesen Übergang bestimmt werden [110]. Experimentell wurden dort die Wassercluster bei 69 K und 186 K untersucht. Während die Resultate für einen scharfen Übergang zur flüssigen Phase des Oktamers von im Mittel 200 K sprechen, befindet sich dieser im Falle des Nonamers bei 165 K als Ergebnis der Simulationen und 186 K aus den gemessenen OH-Streckschwingungsspektren. Verknüpft mit dem Schmelzen und dem Übergang zwischen verschiedenen Strukturfamilien ist die Lebensdauer. Dazu gibt es Abschätzungen, die die Lebensdauer von Wasserclustern in wäßriger Umgebung behandeln.

Eine andere Frage ist die nach der Existenz und der Lebensdauer von Clusterstrukturen in flüssigem Wasser. Basierend auf Molekulardynamik-Simulationen mit dem TIP5P E-Potential war dies Gegenstand der Untersuchung des Nukleationsprozesses von Hydraten [111]. Der Einfluß verschiedener Topologien des Wasserstoffbrückennetzwerkes auf die Lebensdauer dodekaedrischer 5^{12} sowie tetrakaedrischer $5^{12}6^2$ Käfigstrukturen wurde untersucht. Berichtet wird

von mittleren Lebensdauern zwischen 24,7 und 28,3 ps. Eine weitere Untersuchung hatte den Einfluß von in den Käfigen eingeschlossenen Methanmolekülen auf die Lebensdauer des Käfigs zum Ziel [112]. Während ein Einfluß der Clusterform auf die Lebensdauer nicht zu erkennen war, scheint eine Temperaturabhängigkeit direkt von der strukturellen Relaxation des umgebenden Bulk-Wassers zu bestehen. Ferner ist davon auszugehen, daß das innenliegende Methanmolekül zu einer Stabilisation des Käfigs signifikant beiträgt; Lebensdauern mit innerem Methanmolekül sind gegenüber leeren Käfigen um den Faktor 1,3 bis 1,9 größer als die leerer Käfige. Schließlich werden noch einige extrem langlebige Cluster mit Lebensdauern bis oberhalb von 100 ps erwähnt. Ungeachtet der Relevanz für die Gashydratbildung, läßt sich somit durchaus über die Lebensdauer der clathratartigen Wassercluster im Größenbereich zwischen 17 und 29 Molekülen in flüssigem Wasser spekulieren, zumal neben der Gestalt des Wasserstoffbrückennetzwerkes auch das Vorhandensein des innenliegenden Moleküls zu Lebensdauern von einigen 10 ps und darüber beitragen können.

Die Ableitung einer Clusterstruktur allein aus einem Spektrum ist nach den Erkenntnissen der vorliegenden Arbeit zu verneinen. Da sich selbst die Spektren der Orientierungsisomere einer Strukturfamilie erheblich voneinander unterscheiden können, müssen neue Ansätze gefunden werden: Die Klassifikation der OH-Bindungen darf nicht allein aufgrund der Donator-/Akzeptorkonfiguration des zugehörigen Moleküls stattfinden, sondern muß die Umgebung durch benachbarte Bindungen berücksichtigen. Ohne die Integration aller damit verbundenen Aspekte bleibt das Resultat sicher nur rudimentär. Konkret gemeint ist die Berücksichtigung aller Bindungslängen und -winkel innerhalb eines Clusters sowie auch die Berücksichtigung der Entfernungen und Winkel zu weiter entfernten Nachbarn, um Kopplungseffekte d.h. delokalisierte Moden verstehen zu können, denn es gibt nur wenige Moden, die an einzelne OH-Bindungen gekoppelt sind. Sofern experimentelle Bedingungen das globale Minimum oder neben diesem auch Mitglieder derselben Strukturfamilie isoliert darstellen können, z.B. durch Kühlung auf Temperaturen von ~ 10 K, ermöglicht ein direkter Vergleich eines gemessenen mit den berechneten Spektren die Identifikation der Struktur.

Auf theoretischer Ebene ist die systematische Bestimmung aller zu einer Strukturfamilie gehörenden Orientierungsisomere, wie es mit Hilfe von graphentheoretischen Methoden bereits an speziellen Fällen unternommen wurde, sinnvoll. Dann wird die Stabilitätsfunktion erneut interessant, die dann gegebenenfalls ausgezeichnete Maxima für bestimmte Orientierungsisomere aufweist. Dynamische Simulationen können schließlich dazu dienen, die Strukturübergänge zwischen Orientierungsisomeren und verschiedenen Strukturfamilien aufzuklären.

Kapitel 5

Eis

5.1 Vorbemerkungen

5.1.1 Modifikationen des Wassers

Das Wassermolekül ist eines der einfachsten in der Chemie, jedoch bildet es eine Flüssigkeit, die essentiell für das Leben und die Umwelt ist. Wegen seiner Eigenschaft, daß die Wassermoleküle in einem regulären Gitter angeordnet sind, ist davon auszugehen, diese Modifikation des Wassers leichter verstehen zu können. Hexagonales Eis, die Modifikation, mit der der Mensch unter den üblichen Bedingungen in Kontakt kommt, ist nur eine von mindestens 15 kristallinen Modifikationen, die neben der flüssigen, der gasförmigen Phase und dreier amorpher Phasen existieren. Sowohl Eis Ih als auch einer Reihe der anderen Modifikationen ist eine Eigenschaft zu eigen, die

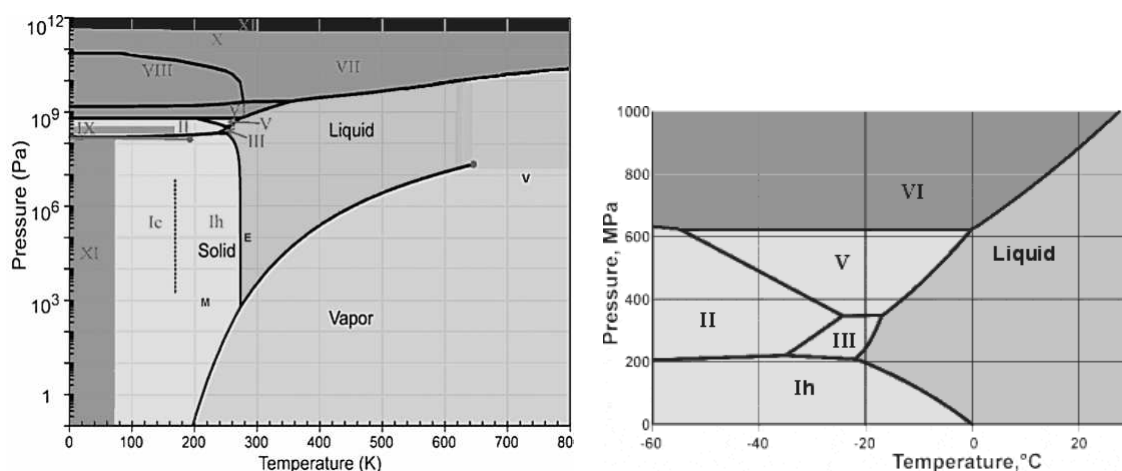


Abbildung 5.1: Phasendiagramm des Wassers [113].

mit Protonenunordnung bezeichnet wird. Das bedeutet, obwohl die Wassermoleküle an festen Gitterpositionen angeordnet sind, unterliegen ihre Orientierungen keiner Ordnung. Jedes Wassermolekül kann als zweifacher Donator und zweifacher Akzeptor für Wasserstoffbrückenbindungen fungieren. Dabei sind die Akzeptorpositionen in den kovalenten OH-Bindungen entgegengesetzten Richtungen gelegen, so daß eine Tetraedergeometrie resultiert. Die

Stärke der Wasserstoffbrückenbindung liegt zwischen der einer kovalenten Bindung und einer Van-der-Waals-Wechselwirkung. Damit hat Eis einen Schmelzpunkt zwischen einem kovalent gebundenen Kristall wie Diamant und einem Edelgas wie Neon, die beide vergleichbare Atommassen aufweisen.

Das Phasendiagramm (Tab. 5.1) zusammen mit den tabellierten Eigenschaften (Tab. 5.1, 5.2) der einzelnen Phasen und den Parametern, durch die die Tripelpunkte charakterisiert werden, sollen einen Überblick vermitteln, wie umfangreich das Thema Eis ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgt eine Beschränkung auf nur drei kristalline Phasen (vgl. 5.2.1 unten). Auf der Basis der Minimalstrukturen optimierter Cluster soll hier ein Vergleich mit Ausschnitten aus diesen Modifikationen angestellt werden. Zentrale Frage dabei ist, ob die Optimierung von Clustern eine kristalline Struktur zum Resultat haben kann oder umgekehrt anfänglich kristalline Gebilde ganz oder teilweise ihre Ordnung bei der Optimierung erhalten können. Bisher war nur von der hexagonalen Modifikation Ih des Eises stellvertretend für alle anderen die Rede. Die meisten anderen Eisphasen lassen sich durch hohen Druck erzeugen, wodurch eine höhere Packungsdichte als in Eis Ih erzeugt wird. Systematisch erfaßt werden die Eisphasen durch römische Ziffern beginnend bei I. Jedoch haben diese mit den Eigenschaften der Phasen nichts zu tun, sondern entsprechen in etwa der Reihenfolge ihrer Darstellung. Bis auf Eis IV, IX und XII sind die Phasen über einen bestimmten Temperatur- und Druckbereich stabil. Zudem sind viele Phasen außerhalb der für sie typischen Bedingungen metastabil, andere wiederum sind nirgendwo uneingeschränkt stabil. Eine ausführliche Beschreibung der verschiedenen Eisphasen findet sich z.B. in [123; 124] sowie den darin enthaltenen Referenzen. Hier sollen lediglich noch die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Phasen Ic und VI sowie amorphes Eis beschrieben werden.

Hexagonales Eis – Eis Ih

Die Regeln für die Struktur von Eis Ih gehen auf Pauling zurück [125]:

1. Jedes Sauerstoffatom hat zwei mit ihm verbundene Wasserstoffatome etwa $0,95 \text{ \AA}$ entfernt und bildet mit ihnen zusammen ein Wassermolekül, wobei der HOH-Bindungswinkel wie im Falle der gasförmigen Phase etwa 105° beträgt.
2. Jedes Wassermolekül ist derart orientiert, daß seine zwei Wasserstoffatome in die Richtung zweier der vier Sauerstoffatome benachbarter Wassermoleküle weisen und zu diesen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Diese benachbarten Moleküle umgeben das Referenzmolekül tetraedrisch.
3. Die Orientierung benachbarter Wassermoleküle ist derart, daß nur ein Wasserstoffatom auf der Verbindungsline zwischen zwei Sauerstoffatomen liegt.
4. Unter gewöhnlichen Bedingungen findet keine bevorzugte Stabilisierung einer bestimmten Konfiguration in bezug auf die Orientierungen der Wassermoleküle durch die Wechselwirkung benachbarter Moleküle statt.

Die Positionen der Wasserstoffatome in Eis ließ sich erst kristallographisch bestimmen, nachdem Neutronenstrahlen für Streuexperimente zur Verfügung standen, Neutronen werden von den Kernen und nicht den Elektronen gestreut. Dabei reduziert die Verwendung von schwerem Wasser D_2O statt H_2O den großen inkohärenten Hintergrund, der durch die Protonen in H_2O hervorgerufen wird.

Paulings Modell erklärt die bekannte Nullpunktsentropie aufgrund der Protonenunordnung des Eises. Die Nullpunktsentropie S_0 ist mit der Gesamtzahl W der Orientierungen bzw. der Wasserstoffpositionen, die den Ice-Rules genügen, durch die Gleichung $S = k_B \ln W$ verknüpft. W enthält alle möglichen Konfigurationen, auch jene, die eine makroskopische Ordnung bewirken, jedoch wird wegen der großen Anzahl an Molekülen die überwiegende Mehrzahl der Konfigurationen mit einem hohen Maß an Unordnung einhergehen. Zur Berechnung der Entropie des Eises sind von Pauling zwei Wege vorgeschlagen worden.

Betrachte einen quasi unendlich ausgedehnten Kristall bestehend aus N Wassermolekülen. Jedes Molekül hat die Möglichkeit von sechs verschiedenen Orientierungen im Gitter, was insgesamt 6^N Konfigurationen entspricht. Dabei treten jedoch vier Fälle auf, wie Protonen auf der Verbindungslinie zwischen den Sauerstoffatomen benachbarter Moleküle (i) und (ii) angeordnet sein können: zwei Protonen, kein Proton, ein Proton von Molekül (i), keines von (ii) sowie kein Proton von Molekül (i), eines von Molekül (ii). Nur die letzten beiden Situationen entsprechen der Regel, daß genau ein Proton auf der Verbindungslinie zwischen benachbarten Sauerstoffatomen zu finden ist. Jede Wasserstoffbrücke ist mithin mit einer Wahrscheinlichkeit von $1/2$ konform mit der Regel. Bei einer Gesamtanzahl von $2N$ Wasserstoffbrücken beträgt die Wahrscheinlichkeit, daß alle Bindungen der Regel entsprechen $(1/2)^{2N}$. Folglich gilt für die Gesamtzahl der Konfigurationen, die erlaubt sind:

$$W = 6^N \left(\frac{1}{2}\right)^{2N} = \left(\frac{3}{2}\right)^N$$

Damit ergibt sich die Nullpunktsentropie zu:

$$S_0 = Nk_B \ln \frac{3}{2}$$

Alternativ kann der Kristall als $2N$ Wasserstoffbrücken enthaltend angenommen werden, die jeweils zwei mögliche Orientierungen annehmen. Somit sind 2^{2N} Konfigurationen möglich. Von insgesamt 16 Möglichkeiten ein Sauerstoffatom mit zwischen Null und vier benachbarten Protonen zu versehen sind nur sechs entsprechend den Ice-Rules erlaubt. Damit beträgt hier die Wahrscheinlichkeit, eine mit den Ice-Rules konforme Konfiguration anzutreffen, $(6/16)^N$. Daraus resultiert die Anzahl an erlaubten Konfigurationen W zu:

$$W = 2^{2N} \left(\frac{6}{16}\right)^N = \left(\frac{3}{2}\right)^N$$

Beiden Abschätzungen liegt ein dendritisches Muster des Wasserstoffbrückennetzwerkes zugrunde, d.h. sofern nicht alle diese Bindungen ihren Ursprung von einem Punkt nehmen, sondern z.B. geschlossene Schleifen bestehen, sind diese Abschätzungen nicht mehr strikt gültig. Sind in einem Ring fünf Bindungen den Regeln gehorchend mit einer Wahrscheinlichkeit von $1/2$ angeordnet, ist die Wahrscheinlichkeit für eine regelrechte sechste Bindung etwas größer als $1/2$. Der Korrekturfaktor für einen einzelnen Ring beträgt $(1 + 1/729)$. Da der Kristall $2N$ solche Ringe enthält, gilt

$$W = \left(\frac{3}{2}\right)^N \left(1 + \frac{1}{729}\right)^{2N} = 1,5041^N$$

Realiter haben verschiedene Ringe gemeinsame Wasserstoffbrückenbindungen, und die beste Abschätzung für W ist gegeben durch: $W = (1,50685 \pm 0,00015)^N$. Daraus folgt: $S_0 = 3,4091 \pm 0,0008 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Der Unterschied zur Paulingschen Abschätzung beträgt lediglich 1 % [124].

Die RMS-Werte der Verrückungen der $\langle u_O^2 \rangle^{1/2}$ Sauerstoffatome werden bewirkt durch die thermische Bewegung bei endlicher Temperatur zusammen mit der Nullpunktbewegung sowie der Orientierungsunordnung. Zusammen mit dem zero-point-mean-square-displacement des harmonischen Oszillators der Masse m und Kreisfrequenz ω resultiert $\hbar/m\omega$. Aus den Gitterfrequenzen läßt sich die Nullpunktskomponente von $\langle u_O^2 \rangle$ berechnen. In Eis Ih beträgt sie $0,0085 \text{ \AA}^2$ bei 15 K. Bei niedrigen Temperaturen werden die Verrückungen von der Nullpunktbewegung dominiert, bei höherer Temperatur von der thermischen Bewegung.

Kubisches Eis – Eis Ic

Kubisches Eis oder Eis Ic ist die metastabile Variante von Eis Ih. Statt einem hexagonalen Gitter entspricht sein Sauerstoffgerüst der Diamantstruktur. Jedes Molekül ist durch vier Wasserstoffbrückenbindungen mit seinen Nachbarn verbunden. Im Allgemeinen bildet sich Eis Ih oberhalb von 150 K, kubisches Eis zwischen 130 und 150 K. Ausgehend von den Hochdruckphasen II bis IX aus flüssigem Stickstoff läßt sich aus solchen Proben bei Erwärmen kubisches Eis zwischen 120 und 170 K gewinnen. Auf diese Weise gewonnenes kubisches Eis geht bei etwa 200 K in die hexagonale Phase über, jedoch ist dieser Übergang nicht scharf begrenzt, und der umgekehrte Weg läßt sich nicht beschreiten. Eis Ih geht allein durch Kühlen nicht in Eis Ic über. Wie auch im hexagonalen Eis besteht in Eis Ic Protonenunordnung.

Eis VI

Wie in Eis VII besteht Eis VI aus zwei einander durchdringenden aber unabhängigen Netzwerken mittels Wasserstoffbrücken gebundener Moleküle, weshalb der Begriff Selbstclathrat in diesem Zusammenhang verwendet wird. Die geringere Dichte aber kompliziertere Struktur von Eis VI vermeidet den engen nichtgebundenen Kontakt zwischen Sauerstoffatomen wie er unvermeidlich in Eis VII auftritt. Zwischen den Molekülen der beiden Netzwerke in Eis VI existieren keine Wasserstoffbrückenbindungen; eine Protonenordnung liegt nicht vor. Innerhalb des Gitters existieren ungleiche Wasserstoffbrücken und verzerrte Bindungswinkel. Der Abstand zwischen den über Wasserstoffbrücken gebundenen Sauerstoffatomen schwankt zwischen $2,72 \text{ \AA}$ und $2,79 \text{ \AA}$ bei 225 K und 1,1 GPa was deutlich geringer als der OO-Abstand nicht durch Wasserstoffbrücken gebundener Sauerstoffatome von $3,4 \text{ \AA}$ ist.

Amorphes Eis

In der amorphen Phase entspricht die Ordnung ohne das Vorhandensein einer langreichweitigen Ordnung der einer Flüssigkeit, und eine solche Phase ist metastabil. Solange die Temperatur nur hinreichend gering ist, unterbleibt eine molekulare Umordnung. Zwei amorphe Phasen von Eis HDA (high density amorphous) und LDA (low density amorphous) sind bekannt. Während erstere unter hohem Druck erzeugt werden kann und dann bei Atmosphärendruck eine Dichte von $1,17 \text{ gcm}^{-3}$ aufweist, beträgt die Dichte der letztgenannten Phase nur $0,94 \text{ gcm}^{-3}$ und ist damit geringer als die der Flüssigkeit. Bezüglich der weiteren Eigenschaften der amorphen Phasen sei auf die Literatur verwiesen (z.B. Referenzen in [124]).

Die Einordnung der optimierten Clusterstrukturen der vorliegenden Arbeit in die Klasse kristallin oder amorph ist für die globalen Minimalstrukturen wegen der geringen Zahl der in ihnen enthaltenen Moleküle nicht sinnvoll. Am besten geeignet ist die Einordnung als Cluster, also als eigenständiger Strukturklasse. Die größeren lokalen Minimalstrukturen mit bis zu 100 Molekülen

sind bezüglich der Struktur sicher eher geeignet, unter dem Aspekt einer kristallinen Ordnung betrachtet zu werden oder nicht. Im Vergleich zu den weiter unten untersuchten optimierten Eisausschnitten und deren kristalliner Bereiche können die optimierten Clusterstrukturen bei gleicher Größe als amorph aufgefaßt werden.

Triple points			P [MPa]	θ [°C]	ΔS [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔV [cm ³ mol ⁻¹]	Ref.	D ₂ O [114]
gas	liquid	Ih	0.000611657	0.010			[115]	661 Pa, 3.82°C [116]
			gas→liquid		-132.5	-22050		
			gas→Ih		-154.5	-22048		
			liquid→Ih		-22.0	1634	[117]	
gas	Ih	XI	0	-201.0			[114]	0 MPa, -197°C
liquid	Ih	III	207.5	-22.0			[118]	220 MPa, -18.8°C
			liquid→Ih		-14.9	2434	[119]	
			liquid→III		-13.9	-0.839		
			Ih→III		-14.9	-3.273		
Ih	II	III	212.9	-34.7			[118]	225 MPa, -31.0°C
			Ih→II		-2.1	-3.919	[119]	
			Ih→III		1.0	-3.532		
			II→III		3.2	0.387		
II	III	V	344.3	-24.3			[118]	347 MPa, -21.5°C
			II→III		3.1	0.261	[119]	
			II→V		3.3	-0.721		
			III→V		0.1	-0.982		
liquid	III	V	346.3	-17.0			[118]	348 MPa, -14.5°C
			liquid→III		-13.2	-0.434	[119]	
			liquid→V		-13.3	-1.419		
			III→V		0.1	-0.985		
II	V	VI	~ 620	~ -55			[120]	
liquid	V	VI	625.9	0.16			[118]	629 MPa, 2.4°C
			liquid→V		-15.7	-0.949	[119]	
			liquid→VI		-16.2	-1.649		
			V→VI		-0.5	-0.700		
VI	VII	VIII	2100	~ 5			[117]	1950 MPa, ~ 0°C
liquid	VI	VII	2200	81.6			[117]	2060 MPa, 78 °C
VII	VIII	X	62000	-173			[121]	
liquid	VII	X	43000	> 700			[122]	

Tabelle 5.1: Thermodynamische Daten der Tripelpunkte des Wassers [113].

Ice polymorph	ρ [g·cm ⁻³]	Protons	Crystal	Symmetry	Diel. const.	Notes
Hexagonal ice, Ih	0.92	disordered	Hexagonal	one C ₆	97.5	
Cubic ice, Ic	0.92	disordered	Cubic	four C ₃		
II, Ice-two	1.17	ordered	Rhombohedral	one C ₃	3.66	
III, Ice-three	1.14	disordered	Tetragonal	one C ₄	117	protons may be partially ordered
IV, Ice-four	1.27	disordered	Rhombohedral	one C ₃		metastable in ice V phase space
V, Ice-five	1.23	disordered	Monoclinic	one C ₂	144	protons may be partially ordered
VI, Ice-six	1.31	disordered	Tetragonal	one C ₄	193	protons can be partly ordered
VII, Ice-seven	1.50	disordered	Cubic	four C ₃	150	two interpenetrating ice Ic frameworks
VIII, Ice-eight	1.46	ordered	Tetragonal	one C ₄	4	low temperature form of ice VII
IX, Ice-nine	1.16	ordered	Tetragonal	one C ₄	3.74	low temperature form of ice III, metastable in ice II space
X, Ice-ten	2.51	symmetric	Cubic	four C ₃		symmetric proton form of ice VII
XI, Ice-eleven	0.92	ordered	Orthorhombic	three C ₂		low temperature form of ice Ih
XI, Ice-eleven	> 2.51	symmetric	Hexagonal	distorted		Found in simulations only
XII, Ice-twelve	1.29	disordered	Tetragonal	one C ₄		metastable in ice V phase space
XIII, Ice-thirteen	1.23	ordered	Monoclinic	one C ₂		ordered form of ice V phase
XIV, Ice-fourteen	1.29	mostly ordered	Orthorhombic	one C ₄		ordered form of ice XII phase

Tabelle 5.2: Kristalline Eismodifikationen und deren Eigenschaften [113].

5.1.2 Andere Studien

Um die Struktur der Oberfläche und der darunterliegenden Schichten von Eis auf der Ebene von Nanokristallen (20 nm) zu untersuchen, sind kombiniert experimentelle und theoretische Arbeiten durchgeführt worden [126–128]. Der Vergleich von Experiment und großkanonischen Monte-Carlo-Simulationen von adsorbiertem CF_4 [127] belegt die Ungeordnetheit und Rauigkeit nicht getemperter Eisnanokristalle, während das Tempern zu relativ glatten aber lateral weiterhin ungeordneten Oberflächen führt. Zusätzlich ließen sich auch Aussagen über die favorisierten Areale gewinnen, an denen die Adsorption stattfindet, die von der Ausdehnung ungeordneter Bereiche beeinflusst wird. Das kristalline Innere eines Eisnanokristalls impliziert also nicht die kristalline Ordnung seiner Oberfläche. Während das Innere geprägt ist von einem tetraedrischen Wasserstoffbrückennetzwerk, befinden sich an der Kristalloberfläche eine große Zahl von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen mit ungesättigter Wasserstoffbrückenbindungskoordination. Experimentell erzeugte Eisnanokristalle sind stabil unterhalb von 110 K. Eine laterale Unordnung der Oberfläche wird von Eisnanokristallen bevorzugt, deren Oberfläche infolge von Tempern bei einer Temperatur von 140 – 150 K relaxiert ist. Um die Unordnung der Oberfläche von Eisnanokristallen und der unmittelbar darunterliegenden Schichten gezielt zu beeinflussen, kann der Einfluß adsorbierter Moleküle wie z.B. H_2S ausgenutzt werden, die sich als Donator oder Akzeptor direkt an die oberflächlichen Wasserstoff- und Sauerstoffatome mit ungesättigter Wasserstoffbrückenbindungskoordination binden können. Zur Untersuchung der Spektren der Oberfläche und der darunterliegenden Region wurden von Delzeit et al. Kristalle aus Eis Ic von etwa 20 nm Durchmesser präpariert [126]. Die adsorbierten Moleküle bewirken eine verstärkte Ordnung der Eisoberfläche, die wiederum auch die Regionen unterhalb der Oberfläche beeinflusst und dort eine erhöhte Ordnung induziert. Der Vergleich der Spektren der Eisnanokristalle ohne und mit Adsorbat führt auf den Schluß, daß die Oberfläche von Eis einen hohen Grad an Unordnung aufweist. Adsorbate nanokristalliner Eisoberflächen können in drei Klassen eingeteilt werden entsprechend ihrem Einfluß auf verschiedene Regionen des Kristalls: Schwache Adsorbate, die, wie CF_4 , H_2 und N_2 lediglich die Oberfläche beeinflussen, starke, wie HCN , SO_2 und H_2S , die die Unordnung der Eisoberfläche verringern und dabei auch die Ordnung der Region unterhalb der Oberfläche erhöhen sowie solche von durchdringender Stärke, wie NH_3 , die den Nanokristall vollständig in ein Hydrat ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) umwandeln [128]. Aus den experimentellen spektroskopischen Ergebnissen und den Simulationen kann der Aufbau von Eisnanokristallen gefolgert werden. Außen befindet sich eine nichtperiodische Doppelschicht von Wassermolekülen. Darunter schließt sich eine Region an, in der sich die Unordnung in Richtung auf den inneren kristallinen Kern abschwächt. Die Schichtdicke von zwei Doppellagen basiert auf der Untersuchung der (111) Ebene von Eis-Ic-Nanokristallen. Alle drei Regionen weisen ein charakteristisches vibronisches Spektrum auf. Mit den drei verschiedenen Klassen von Adsorbaten können die drei Regionen des Kristalls in ihrer räumlichen Ausdehnung beeinflusst werden, so daß anhand der Änderung der Spektren Aussagen über die Dicke der Bereiche möglich werden.

Eine Untersuchung noch kleinerer Eisnanokristalle erreicht die Größenregion von 2 bis ~ 16 nm, d.h. Cluster von ~ 200 bis ~ 64000 Wassermolekülen [129]. Die Interpretation der experimentellen und simulierten Infrarotspektren läßt dort Cluster in einer Größe von ~ 500 Molekülen als aus einem kristallinen Kern umgeben von einer verzerrten Schale und einer ungeordneten Oberfläche erkennen. Kleinere Cluster mit < 200 Wassermolekülen bestehen nur aus einem amorphen Kern umgeben von einer ungeordneten Oberfläche.

Mit einer Reihe von Arbeiten, die sich der strukturellen Untersuchung von Clustern bis zu etwa

20 Molekülen widmen (vgl. Kap. 2), sowie denen, die sich mit Eisananokristallen bestehend aus herunter bis $n \simeq 200$ Molekülen befassen, kann die vorliegende Arbeit genau für den Bereich dazwischen Ergebnisse liefern. Damit ist genau jenes Größenregime betroffen, innerhalb dessen der Übergang von Clusterstrukturen zu Eisananokristallen erfolgen muß. Zu erwarten sind dabei Strukturen, die von innen nach außen kristalline sowie amorphe Regionen und einen Übergangsbereich zur Oberfläche beinhalten.

5.2 Optimierte Cluster und Eisausschnitte

5.2.1 Präparation der Eisausschnitte

Unter Verwendung der Software Diamond [130] wurde ein sphärisches Volumen gewählt, das mit Eis der entsprechende Modifikation ausgefüllt wurde. Es entstand eine Megakugel, die etwas mehr als 1000 Wassermoleküle enthielt. Sodann konnten die in diesem Volumen enthaltenen Moleküle nach ihrem Abstand vom Massenmittelpunkt aller im Volumen enthaltenen Moleküle sortiert werden. Sukzessive wurden dann sphärische Ausschnitte jeweils bestehend aus den ersten ($n = 4, \dots, 150$) Molekülen generiert. Die Auswahl sphärischer Ausschnitte geschah hier, da eine Kugel das kleinste Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen aufweist. Auch wenn in [131] bis zu einer Größe von $n \simeq 1000$ abgeplattete Konfigurationen in Form einer Doppelschicht im Vergleich zu einer Kugelgestalt als energetisch bevorzugt eingestuft werden, kommen sphärische Ausschnitte der Gestalt der optimierten Clusterstrukturen näher, und ihre Energie stellt dann eine obere Schranke dar. Anschließend erfolgte die Behandlung der Eisausschnitte in zwei Schritten. Zunächst wurden die Ausschnitte einer reinen globalen Optimierung der Orientierung der Moleküle unterworfen, die Positionen der Sauerstoffatome sind dabei festgehalten worden. Die so vorbereiteten Strukturen dienten dann sowohl als Ausgangspunkt für eine einzelne lokale Optimierung, die neben der Orientierung der Moleküle auch deren Position beeinflusst, als auch als Startstrukturen für Optimierungsläufe mit dem PHENIX-Algorithmus.

Zu 12 Eismodifikationen (Ic [132], Ih [102], II [133], III [134], IV [135], V [136], VI, VII, VIII [137], IX [138], XI [139] und XII [140]) haben Strukturdaten aus Neutronenstreuexperimenten bzw., Röntgenstrukturanalysen vorgelegen. Nach verschiedenen Kriterien sind drei Modifikationen ausgewählt worden: Einerseits hexagonales Eis Ih als Modifikation, die unter menschenfreundlichen Druck- und Temperaturbedingungen existiert. Andererseits kubisches Eis Ic als metastabile Modifikation, die bei vergleichbaren Drucken wie Eis Ic aber geringerer Temperatur existiert. In beiden Modifikationen sind die Protonen, d.h. die Kerne der der Wasserstoffatome ungeordnet. Wie schon weiter oben in Kap. 4.1 an verschiedenen Beispielen zu sehen war, existieren zu einem gegebenen Sauerstoffgerüst eine Vielzahl von Orientierungsisomeren. Entsprechendes gilt für einige Eismodifikationen. Solange die Anordnung den Ice-Rules [82] genügt, sind durchaus eine Vielzahl verschiedener Wasserstoffbrückennetzwerke möglich [125]. Schließlich wurde noch als ausgesprochene Hochdruckmodifikation Eis VI gewählt, dessen Protonen teilweise geordnet sein können. Daten der Kristallstrukturen stammen nach Maßgabe von [102; 132] und [137] aus der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [141]. Die Einschränkung auf solche Modifikationen mit ungeordneten Protonen sollte dem angewandten Verfahren der Orientierungsoptimierung Rechnung tragen, denn sie stellt nicht sicher, daß eine gegebenenfalls bezüglich der Protonen geordnete Konfiguration tatsächlich erreicht wird.

5.2.2 Vergleich zwischen Eis und optimierten Clusterstrukturen

Nach einer globalen Orientierungsoptimierung bleibt das Sauerstoffgerüst und somit die Kristallstruktur erhalten. Für die Eisausschnitte bedeutet dieses Szenario den geringstmöglichen Grad an Optimierung. Weiter oben (2.1.5, S. 94) war eine Extrapolation der Energie pro Molekül als Funktion der Clustergröße auf den Kontinuumszustand hin unternommen worden. Eine entsprechende Darstellung der Clusterresultate zusammen mit den Ergebnissen der global orientierungsoptimierten Eisausschnitte in Abb. 5.2 zeigt die letzteren als energetisch grundsätzlich schlechter als die optimierten Cluster derselben Größe. Zwei Ursachen dafür sind plausibel: Die

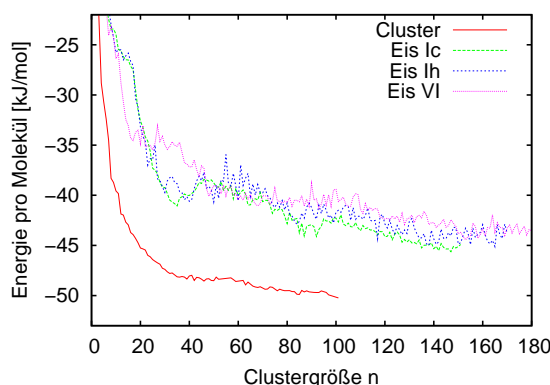


Abbildung 5.2: Energie pro Molekül als Funktion der Größe des Clusters/Eisausschnittes für Cluster und global orientierungsoptimierte sphärische Eisausschnitte

kristalline Struktur selbst stellt ein ungünstiges lokales Minimum dar. Damit wären die drei Eismodifikationen jedoch als instabil einzustufen im Widerspruch zur Stabilität der hexagonalen Modifikation Ih. Weiterhin sind die vorliegenden Eisausschnitte mit ihren höchstens 150 Wassermolekülen relativ klein, sodaß der Anteil der oberflächlich gelegenen Moleküle in Relation zu den im Volumen befindlichen ein Übergewicht besitzt. Erlaubt man vermittels lokaler Optimierung im Anschluß an die globale Orientierungsoptimierung auch eine Veränderung des Sauerstoffgerüsts, d.h. ein Abweichen von der Kristallstruktur der jeweiligen Eismodifikation, kann dies einen vollständigen oder partiellen Verlust der Eisstruktur nach sich ziehen. Nach einer lokalen Optimierung zeigt die Auftragung gemäß Abb. 5.3 links eine im Vergleich zur Situation der lediglich global orientierungsoptimierten Eisausschnitte (Abb. 5.2) eine dramatische Verbesserung der Ergebnisse. Eine Auftragung derselben Resultate über die inverse Kubikwurzel der Größe der Eisausschnitte (Abb. 5.3 rechts) erlaubt über die Berechnung einer Ausgleichsgeraden die Extrapolation der Energie pro Molekül im unendlich ausgedehnten Eiskristall. Eine lineare Anpassung ergibt zu den drei vorgelegten Eismodifikationen Ausgleichsgeraden, die den folgenden Gleichungen genügen (in kJ/mol):

$$\begin{aligned} f(x) &:= 52,2399 \cdot x - 60,8478 && \text{Eis Ic} \\ f(x) &:= 52,6499 \cdot x - 60,9179 && \text{Eis Ih} \\ f(x) &:= 47,1965 \cdot x - 58,7199 && \text{Eis VI} \end{aligned}$$

Sowohl für Eis Ih mit $-60,920$ kJ/mol bzw. Eis Ic mit $-60,848$ kJ/mol stimmen diese Resultate in der Größenordnung mit denen aus [67] stammenden von $-56,3$ kJ/mol bzw. $-56,6$ kJ/mol

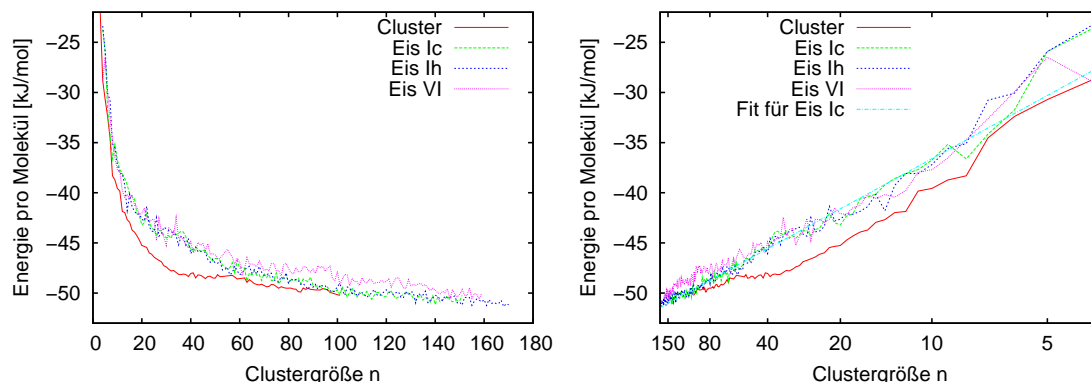


Abbildung 5.3: Energie pro Molekül als Funktion der Größe des Clusters/Eisausschnittes für Cluster und nach der globalen Orientierungsoptimierung lokal optimierte sphärische Eisausschnitte. Links Auftragung der Energie über n , rechts über $n^{-1/3}$.

überein. Im Vergleich mit den Extrapolationen der Clusterresultate weiter oben (2.1.5, S. 95) ist das Größenintervall, auf welches sich die Extrapolation stützt, hier deutlich größer, weshalb die Resultate näher an denen aus [67] liegen. Andererseits ist davon auszugehen, daß zur Verringerung der verbleibenden Differenz noch weit größere Eisausschnitte zu berücksichtigen sind. Überdies zeigt sich eine Annäherung der Energie pro Molekül zwischen den optimierten Clusterstrukturen und den Ausschnitten aus Eis Ic und Eis Ih um etwa $n = 60$ herum sowie jenseits von $n = 90$ (Abb. 5.3 links). Für Eis VI befindet sich die Energie pro Molekül zwischen etwa $n = 70$ bis $n = 150$ sowohl oberhalb der optimierten Cluster als auch der beiden anderen Eismodifikationen. Daraus folgt, daß mindestens ab etwa 90 Molekülen ausgehend von sphärischen Ausschnitten von Eis Ic und Eis Ih stabile lokale Minima des TTM2-F-Potentials zu erreichen sind.

Genaugenommen sind die Resultate für die optimierten Cluster hier als obere Schranken einzustufen. Schon oberhalb von $n = 34$ Molekülen stellen die Ergebnisse lediglich lokale Minima dar. Wegen des mit der Clustergröße stark ansteigenden Rechenaufwandes konnte bei größeren Clustern entsprechend weniger Rechenzeit eingesetzt werden. Mithin ist die Annahme realistisch, weiterreichende Rechnungen könnten die Energie pro Molekül in den Clusterstrukturen weiter absenken.

In Anlehnung der Resultate nach Kazimirski und Buch [142] ist nun zu klären, ob dies auch mit einem vollständigen oder partiellen Erhalt des Kristallgitters einhergeht. In deren Studie wurden Ausschnitte aus Eis Ih mit 48, 123 und 293 Wassermolekülen präpariert und einem dreiteiligen Optimierungsschema unterworfen. Erstens Molekulardynamik-Simulation zum Auffinden einer Anzahl von Minimalstrukturen geringer Energie. Im Anschluß werden diese mittels eines Monte-Carlo-Prozesses orientierungsoptimiert. Schließlich wurde eine RBDMC-Optimierung (rigid body diffusion Monte Carlo) angewandt, um die Resultate noch weiter zu optimieren. Alle Optimierungsschritte basierten auf der Anwendung des TIP4P-Potentials, während die Energien ausgewählter Minima basierend auf dem TTM2-R-Potential nachberechnet worden sind. Ging im Verlauf des Optimierungsprozesses die kristalline Ordnung der beiden kleineren Ausschnitte mit 48 und 123 Molekülen verloren, verblieb ein kristalliner Kern mit etwa 9 Å Durchmesser im Ausschnitt mit 293 Molekülen. Eine statistische Auswertung der Anzahl der Wassermoleküle

als Funktion der Koordinationszahl belegt mehrere fünffach koordinierte Moleküle in den optimierten Ausschnitten aus 123 und 293 Molekülen. Dieses Ergebnis gemeinsam mit der Energie pro Molekül (Abb. 5.3) geben Anlaß dazu, den Größenbereich um $n = 123$ Moleküle herum systematisch auf den Verbleib kristalliner Strukturen unter Anwendung einer Optimierung zu untersuchen und so die Lücke zwischen kleinen Clustern und dem Bereich von mehr als 200 Molekülen zu studieren.

5.2.3 Eisartefakte

Das Auftreten Magischer Zahlen unter den globalen Minimalstrukturen war nach Auswertung der Stabilitätsfunktion (2.16, S. 97) für den dort abgedeckten Größenbereich nicht ohne berechnete Zweifel. Hinsichtlich größerer Wassercluster ist diese Frage hier noch offen, doch im Zusammenhang mit den global orientierungsoptimierten und anschließend lokal optimierten Eisausschnitten kann eine ähnliche Frage formuliert werden. Gemeint ist die mögliche Abhängigkeit der Größe eines nach der Optimierungsprozedur verbleibenden Eisartefakts von der Größe des ursprünglichen sphärischen Eisausschnittes.

Im Anschluß an die Optimierungsläufe wurden die resultierenden Strukturen mit der initialen Anordnung des Eisausschnittes derselben Modifikation und Größe mit Hilfe der Superpositions-routine des TINKER-Programmpaketes verglichen. Wie bereits weiter oben beschrieben (2.1.7, S. 106), werden zwei Strukturen zur Superposition gebracht, indem die Moleküle in der Reihenfolge ihres Auftretens in der Datei mit den Koordinaten miteinander verglichen werden. Da das Optimierungsverfahren die Reihenfolge der Moleküle eines Clusters nicht berücksichtigt, und nicht alle Permutationen der Moleküle systematisch durchprobiert werden können, waren dort die Moleküle zuvor von Hand in eine passende Reihenfolge gebracht worden. Wegen der im Vergleich dazu nun deutlich größeren Anzahl an Molekülen ist auch dieses Verfahren hier nicht mehr anwendbar. Dennoch lassen sich Aussagen darüber gewinnen, ob bei gegebener Größe der Eisausschnitte nach der Optimierung ein kristalliner Kern verbleibt und wenn ja, wie groß er ist. Hier geht es in erster Linie um den qualitativen Aspekt, nämlich die Frage nach der Existenz solcher eisartigen Artefakte. An zweiter Stelle kommt erst die Frage nach der Größe.

Bei der Präparation der sphärischen Eisausschnitte waren die Moleküle aus einer Megakugel mit mehr als 1000 Molekülen herausgeschnitten worden, indem sie nach ihrem Abstand vom Massenzentrum der Megakugel sortiert und in dieser Reihenfolge dann so viele Moleküle verwendet wurden, wie es der gewünschte Ausschnitt erforderte. Moleküle mit kleiner laufender Nummer befinden sich somit eher im Zentrum des Ausschnittes. Zusammen mit der Beobachtung, daß die Oberfläche der Wassercluster durch die lokalen Optimierungen anschaulich gesprochener glatter wird, sodaß kantenüberbrückende DA-Moleküle oder auch Einstülpungen der Clusteroberfläche nicht zu beobachten sind, je besser die Energie des jeweiligen Clusters ist, kann davon ausgegangen werden, daß lokale Optimierungen eher eine Veränderung der Positionen und Orientierungen der Oberflächenmoleküle hervorrufen. Diese stehen in den Dateien mit den Koordinaten ohnehin am Ende. Daher sollte sich die Superposition der optimierten Eisausschnitte mit ihren initialen Versionen an den inneren d.h. an vorderer Position in der Datei befindlichen Moleküle orientieren. Damit ist etwas realisiert, daß man als voreingenommenen Vergleich bezeichnen kann. Die so bestimmten Eisartefakte stellen mit ihrer jeweiligen Größe eine untere Schranke für die tatsächliche Größe dar.

Es ist zu erwarten, daß einerseits die Größe der so zu identifizierenden Eisartefakte mit der Größe der ursprünglichen sphärischen Eisausschnitte anwächst. Andererseits sollte auch eine Erhöhung

der Toleranzschwelle mehr Moleküle als an einer Position wie im korrespondierenden Eiskristall befindlich einstufen. Der typische OO-Abstand innerhalb der Wassercluster beträgt etwa $2,7 \text{ \AA}$. Verglichen wurden die Sauerstoffgerüste der Eisausschnitte vor und nach der Optimierungsprozedur. Als konservativer Wert sind $0,27 \text{ \AA}$ entsprechend 10 % des typischen OO-Abstandes von $2,7 \text{ \AA}$ zugrundegelegt worden. Ein Molekül der optimierten Struktur an bestimmter Stelle in der Koordinatendatei ist danach als an einem Gitterplatz angenommen, wenn innerhalb eines Radius von $0,27 \text{ \AA}$ das Molekül der Referenzstruktur an derselben Stelle in der Koordinatendatei aufzufinden ist. Mit einem größeren Wert von $0,45 \text{ \AA}$ war die Abhängigkeit des vorangenannten Kriteriums von der Toleranzschwelle zu prüfen.

Unabhängig von der Eismodifikation liefert ein größerer Toleranzwert mehr Moleküle als an Plätzen der jeweiligen Gitterstruktur gelegen. Auffällig sind die Schwankungen, der diese Anzahl mit der Clustergröße unterliegen. Bei der Beschränkung auf die konservative Schätzung

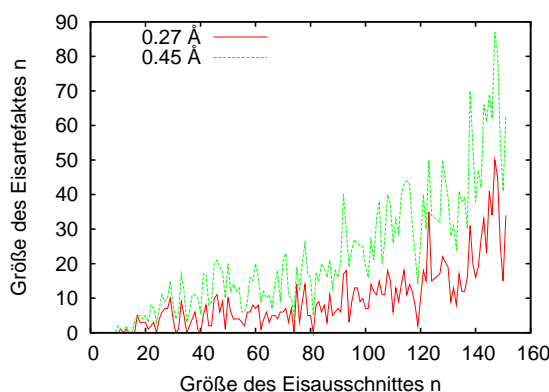


Abbildung 5.4: Größe des Eisartefaktes als Funktion des ursprünglichen sphärischen Ausschnittes von Eis Ic.

schwankt die Größe des Eisartefaktes in den sphärischen Ausschnitten aus Eis Ic (Abb. 5.4) zwischen 0 und 11 Molekülen bis zu einer Größe des Eisausschnitts von 74 Molekülen. Dann treten bei $n = 74$ und 78 zwei Maxima mit jeweils 14 Artefaktmolekülen auf. Daran schließt sich bis $n = 102$ ein Bereich an, in dem die Anzahl der Artefaktmoleküle zwischen 0 und 13 schwankt. Zwei Maxima unterbrechen dies mit 17 Molekülen bei $n = 92$ sowie 18 Molekülen bei $n = 93$. Auffallend ist das Maximum bei $n = 123$ mit 35 Artefaktmolekülen eingebettet in einen Bereich, in dem die Anzahl der Artefaktmoleküle sonst zwischen 2 und 22 bewegt. Der schon jenseits von $n = 93$ zu beobachtende Trend zu im Mittel größeren Artefakten setzt sich jenseits von 123 fort. Dazwischen fallen besonders hohe Maxima mit 31 Molekülen ($n = 138$), 33 Molekülen ($n = 143$), 41 Molekülen ($n = 143$), 50 Molekülen ($n = 147$) sowie 45 Molekülen ($n = 148$) auf. Unter Berücksichtigung derselben Toleranzdistanz ergeben sich in der Auftragung der Artefaktmoleküle als Funktion der Clustergröße für Eis Ih durchaus Maxima bei anderen Größen der Eisausschnitte (Abb. 5.5). Bis zu einer Größe des Eisartefaktes von 15 bei $n = 73$ bewegt sich die Größen der Eisartefakte zwischen 0 und 11 Molekülen. Dazwischen gibt es noch bei $n = 51$ ein Maximum mit 14 Molekülen. Anschließend finden sich Eisartefakte zwischen 4 und 14 Molekülen Größe bis bei $n = 86$ wieder ein höheres Maximum mit 20 Molekülen auftritt. Artefaktgrößen von 2 bis 18 Molekülen sind zwischen $n = 86$ und $n = 127$ zu finden. Mit 127 Molekülen gibt es ein deutlich größeres Eisartefakt bei einer Größe des Eisausschnitts

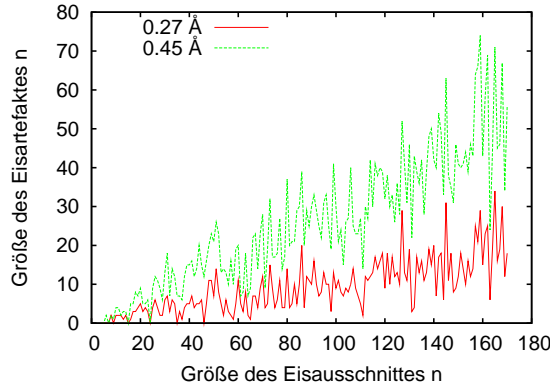


Abbildung 5.5: Größe des Eisartefaktes als Funktion des ursprünglichen sphärischen Ausschnittes von Eis Ih.

von $n = 127$. Ein Eisartefakt von 31 Molekülen bei $n = 145$ schließt ein Größenintervall ab, in dem die Eisartefakte von 3 bis 20 Molekülen aufweisen. Jenseits von Eisausschnitten mit $n = 150$ treten weitere Maxima der Artefaktgröße auf. Da die Daten für Eis Ic nicht so weit reichen, soll von der weiteren Erwähnung derselben abgesehen werden. Es ist zu konstatieren,

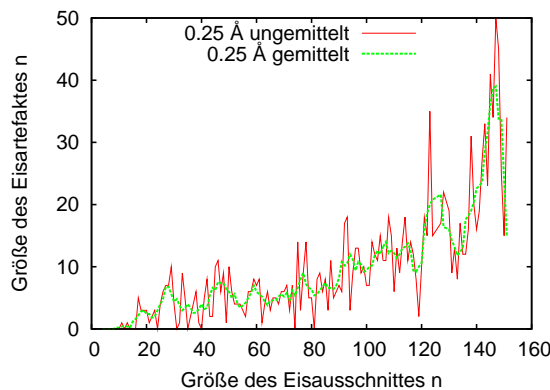


Abbildung 5.6: Größe des Eisartefaktes als Funktion des ursprünglichen sphärischen Ausschnittes von Eis Ic sowie dieselben Daten versehen mit einem gleitenden Durchschnitt.

daß einerseits bestimmte Größen der sphärischen Eisausschnitte nach einer globalen Orientierungsoptimierung gefolgt von einer einzelnen lokalen Optimierung bevorzugt eisartige Bereiche behalten, sowie andererseits die Größen, bei denen dies zu beobachten ist, von der zugrundeliegenden Eismodifikation abhängen. Das Herausschneiden einer Kugel aus den Kristallgittern der verschiedenen Eismodifikationen führt unausweichlich dazu, daß die Oberfläche der Ausschnitte in Abhängigkeit von ihrer Größe mehr oder weniger uneben ist. Dies ist in dem Maße der Fall, wieviele Moleküle einer Gitterebene noch innerhalb der Kugel liegen und sollte sich daher in Stufen bemerkbar machen. Dieser Effekt schwächt sich mit größer werdenden Ausschnitten ab, denn im Verhältnis zum Volumen befinden sich dort weniger Moleküle an der Oberfläche

der Sphäre. Bei den hier untersuchten Ausschnitten mit bis zu 150 Wassermolekülen ist davon auszugehen, daß sich dieser Effekt noch sichtbar auswirkt. Sofern die Optimierungsprozedur nur zu geringen Umordnungen innenliegender Moleküle führt und sich die Relaxation der Eisausschnitte hauptsächlich an der Oberfläche abspielt, kann es zu vereinzelten auffallenden Maxima und Minima in der Anzahl der Molekülen auf Gitterplätzen kommen. Da der Mittelpunkt der Megakugel an einer beliebigen Position des Gitters gesetzt worden ist, sind mit seiner Wahl an einer anderen Position Ausschnitte derselben Größe n aber anderer Ausnutzung des Kugelvolumens möglich. Das wiederum kann die zuvor besprochenen Maxima und Minima bei anderen Größen der Eisausschnitte bei identischer Eismodifikation bewirken. Um dies zu berücksichtigen ist in Abb. 5.6 die Größe des Eisartefaktes als Funktion der Größe des Eisausschnittes mit einem gleitenden Durchschnitt über fünf benachbarte Ausschnittgrößen versehen. Nun sind breite Maxima zu erkennen, was weiterhin den Schluß zuläßt, in sphärischen Eisausschnitten Eisartefakte vorzufinden, deren Größe nicht monoton mit der Größe der Eisausschnitte wächst.

5.2.4 Optimierte Eisausschnitte und Cluster

Basierend auf dem Verhalten der Energie pro Molekül als Funktion der Cluster-/Eisausschnittsgröße sind mit der asynchronen Variante des PHENIX-Algorithmus (1.2) Optimierungsläufe mit global orientierungsoptimierten sphärischen Ausschnitten der Eismodifikationen Ic und Ih durchgeführt worden (Abb. 5.7). Die Größe der jeweiligen Eisausschnitte wurde beginnend mit 50 Molekülen in Zehnerschritten auf bis zu 130 Molekülen gesteigert. Zusätzlich gab es noch Optimierungsläufe mit 115 Molekülen. Als initiale Population wurden jeweils 80 identische Eisausschnitte vorgegeben. Dies war notwendig, um einerseits die Stabilität kristalliner Strukturen gegenüber den in PHENIX angewandten genetischen Operatoren zu testen und andererseits zu vermeiden, daß nichtkristalline zufällig erzeugte Cluster die Eisstruktur gegebenenfalls frühzeitig zerstören.

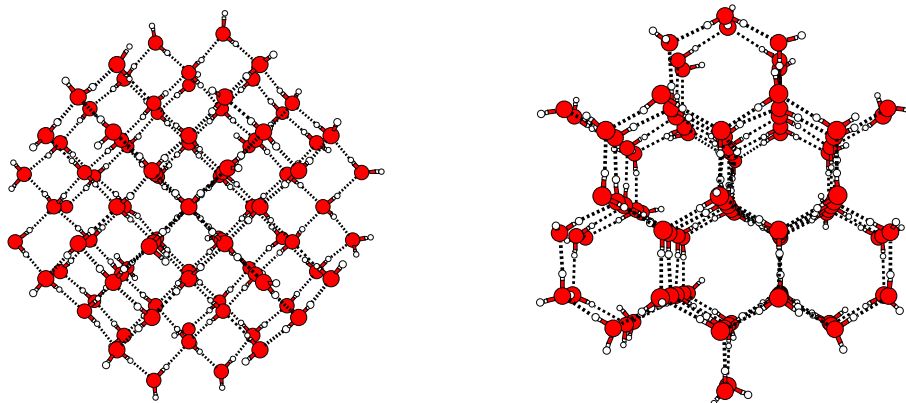


Abbildung 5.7: Sphärische Eisausschnitte nach globaler Orientierungsoptimierung. Links: 90 Moleküle Eis Ic, rechts 90 Moleküle Eis Ih.

Bemerkungen zur Vergleichbarkeit

Entsprechend dem Zeitverhalten der einzelnen lokalen Optimierungen mit wachsender Clustergröße (1.27, S. 50) ist die Anzahl der erreichten Iterationen bei größeren Clustern geringer. Al-

n	Eis Ic		Eis Ih		Cluster	
	gesamt	relevant	gesamt	relevant	gesamt	relevant
50	14000	7972	7000	530	5000	5000
60	10000	8756	9000	8367	5000	5000
70	6000	776	6000	542	5000	5000
80	3000	522	4000	522	5000	3250
90	8000	1878	4000	425	1750	1250
100	5000	560	3000	2547	1250	1250
110	3000	516	3000	908	-	-
115	4500	461	7500	2937	-	-
120	2033	1825	3000	570	-	-
130	3000	572	2050	550	-	-

Tabelle 5.3: Anzahl der Iterationen bei der Optimierung von Eisausschnitten und Clustern.

lerdings zeigt der jeweilige evolutionäre Fortschritt, d.h. die Energie des besten Clusters als Funktion der Iteration, daß oftmals die am Ende des Optimierungslaufes vorliegende Energie bereits vor der 1000. Iteration erreicht werden konnte (Tab. 5.3), weshalb die Iterationen bis zu diesem Ereignis als relevant bezeichnet werden sollen. Als Vergleich zu den Eisausschnitten stehen Resultate der Optimierungsläufe mit zu Beginn zufällig erzeugten Clustern in den zu den Eisausschnitten korrespondierenden Größen bis $n = 100$ zur Verfügung. Alle jene Ergebnisse entstammen Optimierungsläufen mit dem generationsbasierten PHENIX-Algorithmus. Im Zuge der besseren Vergleichbarkeit des evolutionären Fortschrittes wurde nach der Größe der Population und der Generationenzahl eine Umrechnung auf Iterationen durchgeführt. Es zeigt sich, daß hier stets mehr als 1000 Iterationen nötig waren, um die vorliegenden Minima zu erreichen. Auf der Grundlage der Anzahl von Iterationen, die sowohl für die Eisausschnitte als auch die Clusterstrukturen benötigt wurden, um zu den Minima zu gelangen, ergibt sich kein signifikanter Vorteil der einen Gruppe von Optimierungsläufen vor der anderen.

Zwischen den mit Hilfe des PHENIX-Algorithmus optimierten Eisausschnitten (Tab. 5.4) bestehen bei identischer Größe durchaus deutliche Differenzen in der Energie von bis zu mehr als 61 kJ/mol ($n = 110$). Nur bei $n = 50$ und $n = 120$ ist die Energie des optimierten Ausschnittes aus Eis Ic kleiner als die des gleichgroßen aus Eis Ih. Grundsätzlich kleiner ist die Energie eines jeweiligen Eisausschnittes einer Größe n nach der Optimierung mit dem PHENIX-Algorithmus als nach einer globalen Orientierungsoptimierung mit einmaliger anschließender lokaler Optimierung. Inwiefern ein etwa vorhandenes Eisartefakt in seiner Anzahl an Molekülen durch die unterschiedlichen Optimierungsstrategien beeinflusst wird, wird weiter unten (5.2.5) untersucht. Zusammen mit dem über die Gleichwertigkeit der Optimierungsläufe Gesagten findet sich in Tab. 5.4 noch ein bemerkenswerter Gegensatz. Von $n = 50$ bis zu $n = 80$ sind die optimierten Eisstrukturen in ihrer Energie niedriger als die Clusterstruktur derselben Größe. Für $n = 90$ und $n = 100$ kehrt sich dieses Verhältnis um. Speziell bei den Optimierungsläufen mit Clustern der Größen $n = 90$ und 100 ist die Gesamtanzahl der Iterationen kleiner als die bei gleichgroßen Eisausschnitten. Es ist somit in Betracht zu ziehen, daß eine Fortsetzung der Optimierung der besagten Cluster deren Energie noch verbessern kann. Die Aussage über die energetische Lage der optimierten Eisausschnitte und Cluster bleibt somit noch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Das bedeutet für die globale Optimierung größerer Cluster, entsprechende Optimie-

n	Eis Ic		Eis Ih		Cluster
	PHENIX [kJ/mol]	lokal optimiert [kJ/mol]	PHENIX [kJ/mol]	lokal optimiert [kJ/mol]	PHENIX [kJ/mol]
50	-2412,266	-2327,674	-2394,526	-2350.539	-2426,851
60	-2906,378	-2852,041	-2911,286	-2890.043	-2947,600
70	-3422,629	-3363,435	-3434,962	-3376.353	-3467,055
80	-3946.977	-3921.540	-3980,512	-3924.956	-3992,487
90	-4473,683	-4430,855	-4518,523	-4447.584	-4449,078
100	-5023,954	-4967,466	-5063,070	-4934.055	-5008,720
110	-5559,064	-5515,986	-5620,499	-5494.533	—
115	-5825,313	-5776,790	-5875,451	-5708.904	—
120	-6124,890	-6037,070	-6083,069	-5960.439	—
130	-6605,564	-6513,876	-6652,876	-6483.223	—

Tabelle 5.4: TTM2-F-Energie optimierter sphärischer Ausschnitte aus Eis Ic, Eis Ih und Clusterresultate.

run gsläufe nicht allein mit zufällig erzeugten Clustern zu starten, sondern zur Anfangspopulation wenigstens etwas Eis beizumischen. Andererseits ist es auch als Bestätigung des Schlusses, der aus Abb. 5.3 zu ziehen war, einzustufen. Im Bereich zwischen 90 und 100 Molekülen war dort die Energie pro Molekül sehr ähnlich bei den Clustern und den Eismodifikationen Ic sowie Ih.

Cluster

Die lokalen Minimalstrukturen entsprechend den Abb. 5.8 und 5.9 sind durchweg von unregelmäßiger Gestalt. Alle sind vom Prinzip her Käfigstrukturen mit mehreren inneren Molekülen. Von $n = 50$ bis $n = 100$ wächst die Anzahl der inneren Moleküle von 5 auf 10, allerdings nicht monoton, sondern mit einem Rückgang auf lediglich 4 innerhalb des 90mers.

Optimierte Eisausschnitte

Bereits eine einzelne lokale Optimierung verändert die lediglich global orientierungsoptimierten Eisausschnitte (Abb. 5.7). Nach der Optimierungsprozedur durch den PHENIX-Algorithmus ist die Gestalt der Eisausschnitte gleichermaßen verändert. Mitunter ist von der ursprünglichen kristallinen Struktur bereits mit bloßem Auge nichts mehr zu erkennen. Exemplarisch seien die Ergebnisse anhand der ausgesuchten Größen $n = 50, 60$ und 70 für beide Eismodifikationen illustriert (Abb. 5.10 und 5.11). Zwanglos ersichtlich ist, daß die Eisausschnitte mit 50 und 60 Molekülen unabhängig von der Modifikation keinen kristallinen Bereich mehr aufweisen. Denkbar ist, daß zunächst als Folge der lokalen Optimierungen die Oberfläche relaxiert. Die Anzahl der inneren, davon nicht direkt betroffenen Moleküle und damit der kristalline Bereich ist sehr klein. Unter Rückbesinnung auf die Funktionsweise des Crossover-Operators (1.2.1, S. 19) liegt es nahe, daß er in einem anschließenden Schritt das kristalline Artefakt so stark stört, daß die folgende lokale Optimierung den Rest ebenfalls in eine amorphe Struktur überführt, die dann tatsächlich

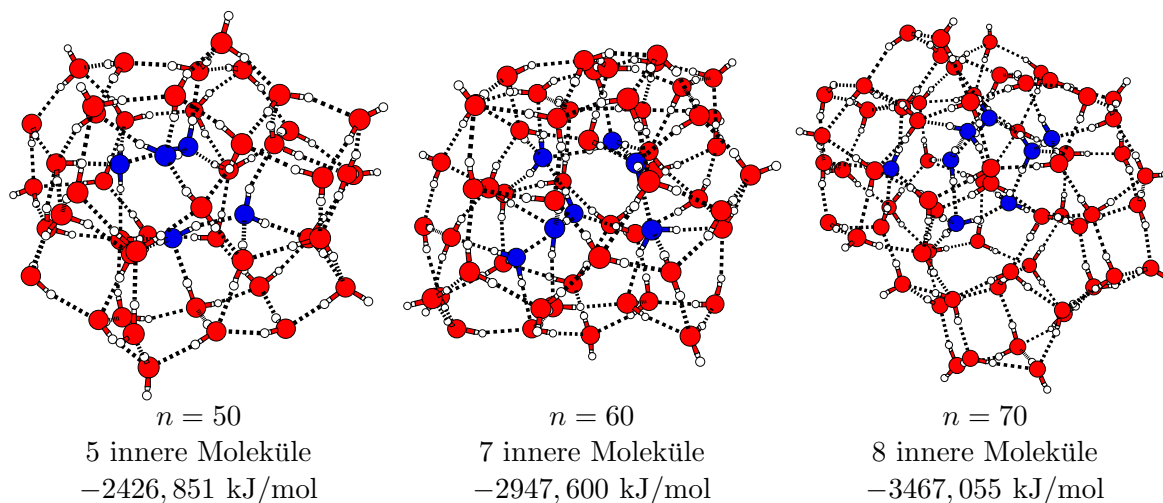


Abbildung 5.8: Lokale TTM2-F-Minima für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 50, 60, 70$.

eine geringere Energie aufweist als ein kristallines Artefakt umgeben von einer relaxierten Hülle. Eine deutliche Änderung tritt mit $n = 70$ auf. Beide Modifikationen lassen definierte kristalline Bereiche erkennen. Am deutlichsten ist dies durch die hexagonalen Ringe des Eises Ih zu sehen (Abb. 5.11). Da diese Ansicht von der subjektiven Einstellung des Betrachters beeinträchtigt ist, soll im folgenden die Größe der Eisartefakte auf der Basis eines Abstandskriteriums bestimmt werden.

5.2.5 Größe der Eisartefakte

Die Anzahl der Wassermoleküle, die nach der Optimierung an Positionen des Kristallgitters anzutreffen ist, war bereits in 5.2.3 als abhängig von der Toleranzschwelle zu sehen. Hier interessiert noch insbesondere, ob die Ordnung im Inneren des Ausschnittes größer ist als an dessen Peripherie. Dies entspricht einem kristallinen Kern mit verzerrter Oberfläche, wie es die in 5.1.2 besprochenen Arbeiten ergeben. Daher sind als Toleranzschwellen die Werte 0,27 Å, 0,54 Å und 0,81 Å gewählt worden.

Die Abfolge der Abbildungen 5.7, 5.10, 5.11, 5.12 und 5.13 zeigt die einzelnen Stufen vom präparierten sphärischen Eisausschnitt über die mit dem PHENIX-Algorithmus optimierten Strukturen bis hin zu den kristallinen Artefakten.

Artefakte aus kubischem Eis (Eis Ic)

Die Anzahl der Moleküle an Plätzen der Gitterstruktur wächst mit der Größe des Eisausschnittes (Tab. 5.5). Unabhängig von der maximal tolerierten Abweichung finden sich bei den mit dem PHENIX-Algorithmus optimierten Eisausschnitten mit 50 und 60 Molekülen keine Eisartefakte. Erwartungsgemäß werden auch bei fester Größe mehr Moleküle als an Gitterplätzen befindlich eingestuft, wenn die maximal tolerierte Abweichung von 0,27 Å auf 0,81 Å gesteigert wird. Deutlich weichen davon die Resultate nach einmaliger lokaler Optimierung ab. Eisartefakte sind hier bei allen Größen zu finden. Zwischen $n = 100$ und 130 bleibt die Größe der Eisartefakte deutlich hinter denen zurück, die das Ergebnis der Optimierung mit dem PHENIX-Algorithmus sind.

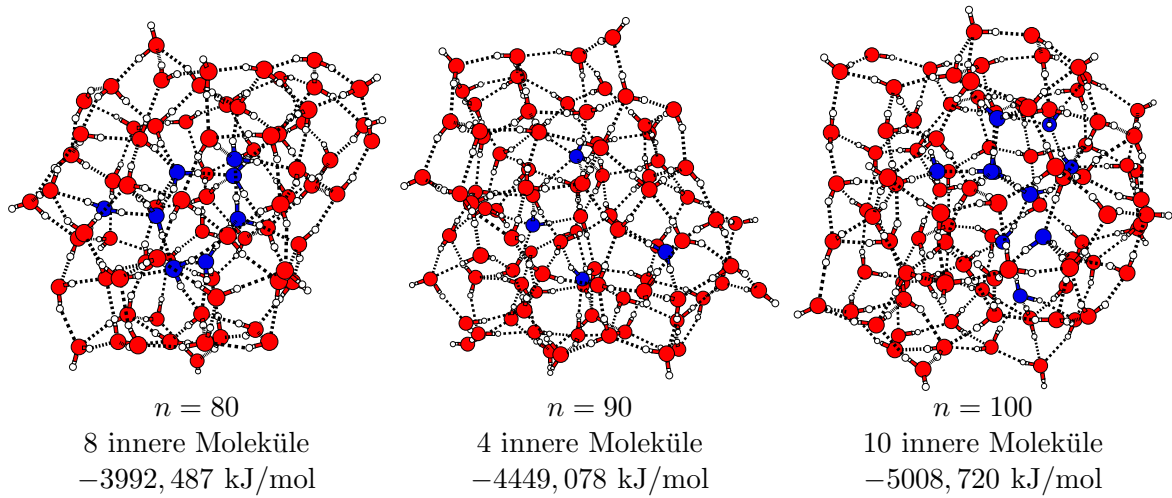


Abbildung 5.9: Lokale TTM2-F-Minima für $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 80, 90, 100$.

Andererseits sind die Artefakte bei $n = 50$ und 60 nach einer einzelnen lokalen Optimierung mit 10 bzw. 7 Molekülen von vergleichbarer Größe wie auch jenseits von $n = 60$ bis zu $n = 120$. Vergleicht man einen einmal lokal optimierten Eisausschnitt mit demselben nach der Optimierung mit dem PHENIX-Algorithmus, erscheint letzterer an seiner Oberfläche weniger zerklüftet. Der Vorgang des Herausschneidens der sphärischen Ausschnitte produziert eine Reihe von DAMolekülen an der Oberfläche des Ausschnittes. Es ist somit davon auszugehen, daß es im Zuge der Optimierung zur Relaxation der Oberflächenstruktur kommt. Damit kann auch die auf den ersten Blick paradoxe Größe des Eisartefaktes nach einmaliger lokaler Optimierung im Vergleich zur globalen Optimierung mit dem PHENIX-Algorithmus zusammenhängen: Als Folge des Ausschneidens der sphärischen Eisproben befinden sich an der Oberfläche dieser Ausschnitte eine Reihe von Störungen. Eine einzelne lokale Optimierung bewirkt zwar die Relaxation der Oberfläche, jedoch geschieht dies derart, daß die Störungen quasi gleichmäßig über den gesamten Ausschnitt verteilt werden. Im Gegensatz dazu bewirkt die globale Optimierung mit dem PHENIX-Algorithmus eine Verteilung der Störungen über den gesamten Ausschnitt in Abhängigkeit von der Entfernung von dessen Zentrum. Im Inneren entsteht so ein nur wenig gestörter kristalliner Kern, der von einer stärker gestörten Hülle umgeben ist.

\AA	n	50	60	70	80	90	100	110	115	120	130	Optimierung
0,27		10	7	6	5	7	7	6	11	10	19	einmal lokal
0,27		0	0	4	4	6	14	20	29	17	32	PHENIX
0,54		0	0	18	25	25	43	58	66	56	83	PHENIX
0,81		0	0	33	40	52	71	82	88	81	103	PHENIX

Tabelle 5.5: Größe des Eisartefaktes als Funktion der maximalen Abweichung für Eis Ic

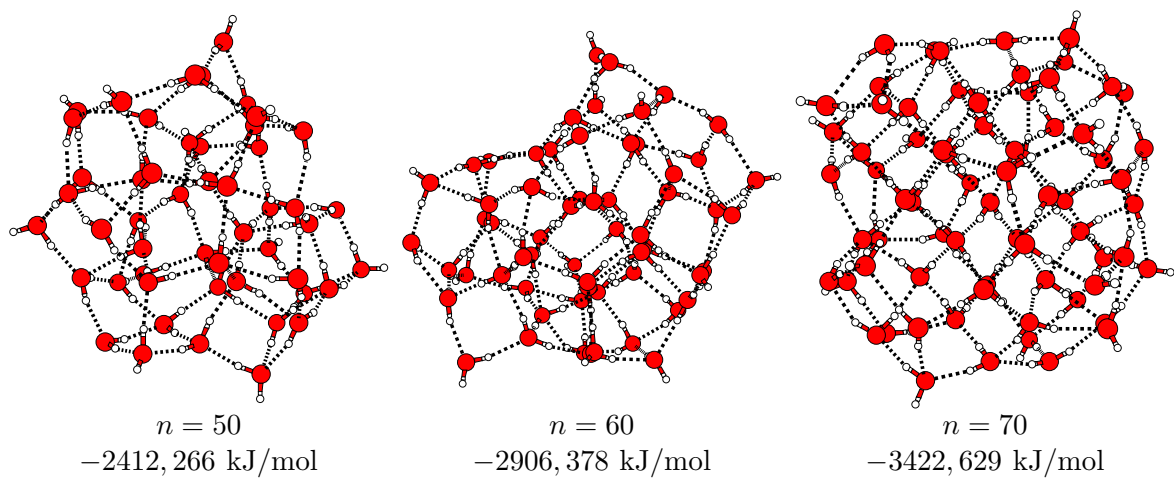


Abbildung 5.10: Mit dem PHENIX-Algorithmus optimierte sphärische Ausschnitte aus Eis Ic.

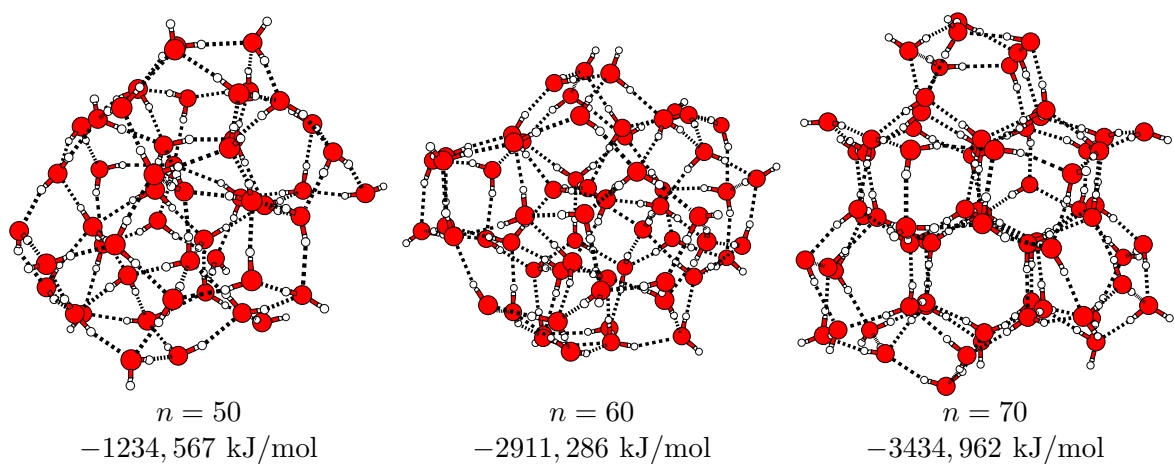
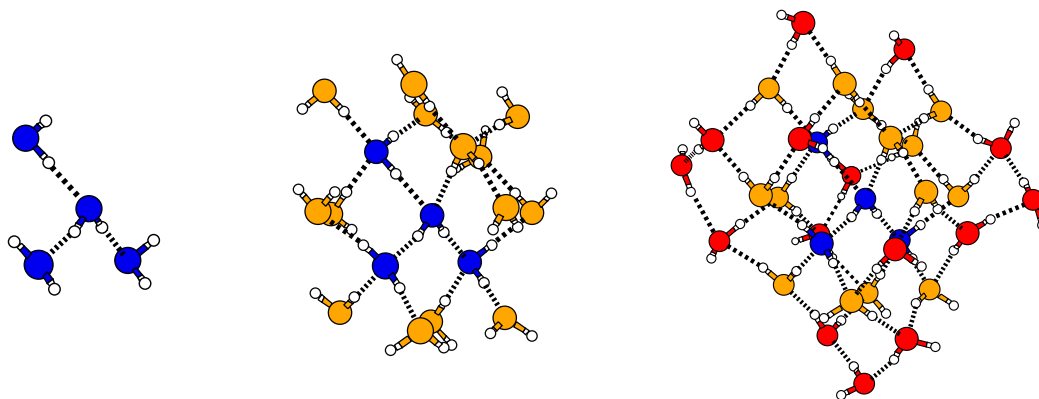
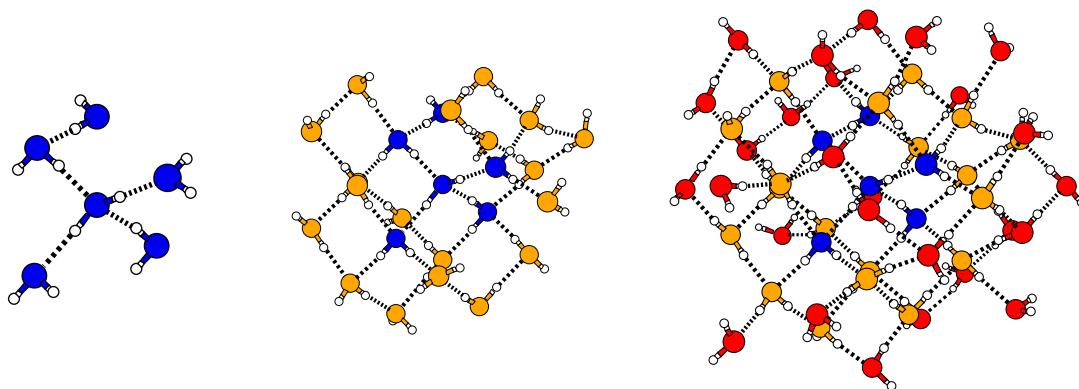


Abbildung 5.11: Mit dem PHENIX-Algorithmus optimierte sphärische Ausschnitte aus Eis Ih.

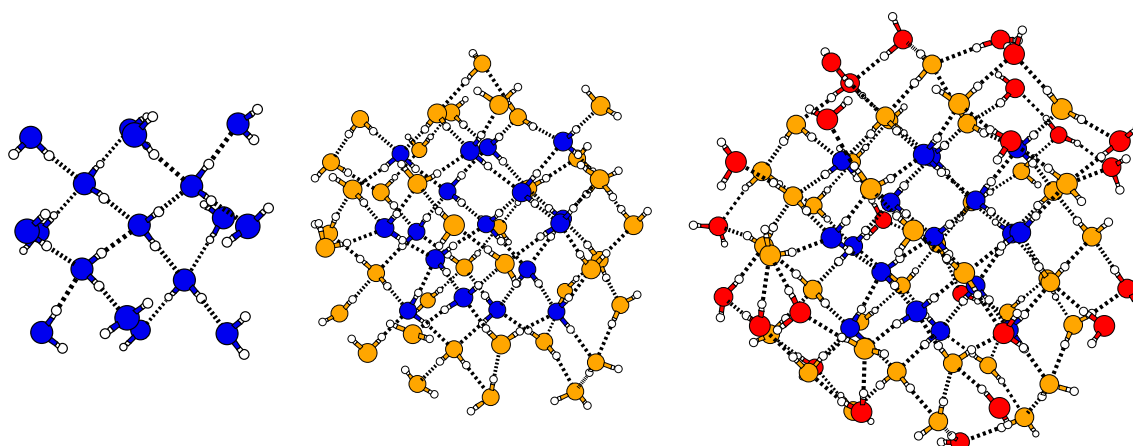
Mit XMakemol visualisierte Strukturen zeigen ausschließlich die Moleküle, die entsprechend dem Abstandskriterium als an einer Position des Kristallgitters von Eis Ic gelegen sind (Abb. 5.12). Zum besseren Erkennen sind die Moleküle, die mit einer Vergrößerung des Toleranzabstandes zu den schon akzeptierten hinzukommen, in einer anderen Farbe codiert. Es zeigt sich, daß die schrittweise hinzukommenden Moleküle stets außenliegende sind. Von einem Eiskern zu sprechen ist auf der Basis dieser Beobachtung legitim, Verzerrungen des Kristallgitters werden von innen nach außen stärker. Mithin wirkt sich der PHENIX-Algorithmus mit seinen genetischen Operatoren in erster Linie auf die Moleküle an der Oberfläche der Eisausschnitte aus.



Eisartefakte eines Ausschnitts aus 70 Molekülen



Eisartefakte eines Ausschnitts aus 90 Molekülen



Eisartefakte eines Ausschnitts aus 120 Molekülen

Abbildung 5.12: Eisartefakte eines sphärischen Eisausschnittes aus Eis Ic bei verschiedener Toleranzschwelle (von links nach rechts 2,7, 5,4 und 8,1 Å.)

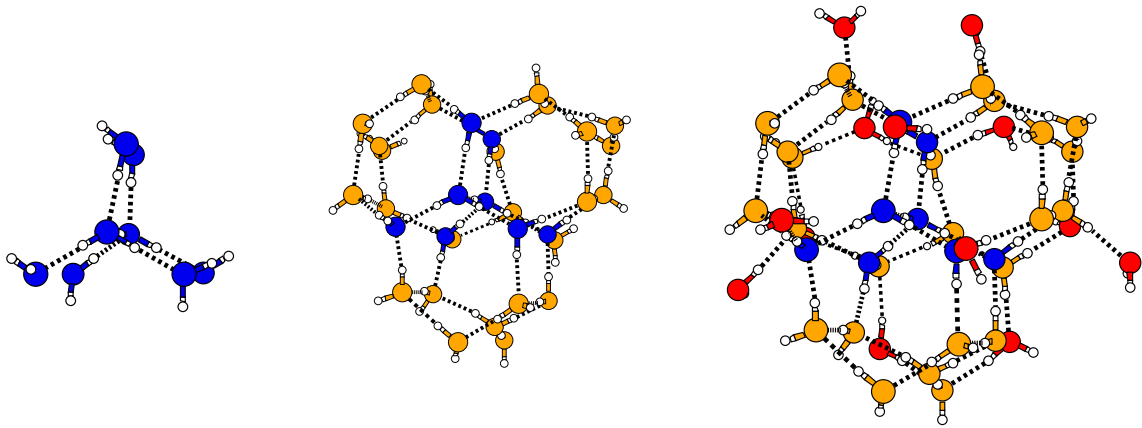
Artefakte aus hexagonalem Eis (Eis Ih)

Zusammen mit der Größe des Eisausschnittes steigt auch die Anzahl an Molekülen auf Positionen, die dem Kristallgitter des hexagonalen Eises entsprechen (Tab. 5.6). Bei Eisausschnitten mit 50 und 60 Molekülen sind nach Anwendung des PHENIX-Algorithmus keine Eisartefakte mehr auffindbar. Eine Vergrößerung der Toleranzabweichung bedingt ebenfalls eine Steigerung der Anzahl von Molekülen auf Gitterplätzen. Die nach einmaliger lokaler Optimierung verbleibenden Eisartefakte verhalten sich in ihrer Größe abweichend. Auch Eisausschnitte aus 50 und 60 Molekülen bringen solche Artefakte hervor. Von 7 Molekülen in einem Ausschnitt aus 50 Molekülen wächst die Größe des Artefaktes bis auf 14 als Bestandteil eines Eisausschnittes aus 80 Molekülen, um dann wieder kleiner zu werden mit einem Minimum von nur 5 Molekülen in einem Ausschnitt der Größe von 110 Molekülen. Schließlich bringt der Ausschnitt mit 130 Molekülen ein Eisartefakt, das aus 19 Wassermolekülen aufgebaut ist, hervor. Bis auf den Ausschnitt mit 130 Molekülen resultiert zwischen 90 und 120 Molekülen ein größeres Eisartefakt nach der Anwendung des PHENIX-Algorithmus als nach einer einmaligen lokalen Optimierung. Hier zeigt sich, wie schon bei den Artefakten aus kubischem Eis, eine paradoxe Situation zwischen der Größe des Eisartefaktes und der Optimierung. Das weiter oben gesagte kann ohne Änderungen auch hier als Begründung angesehen werden.

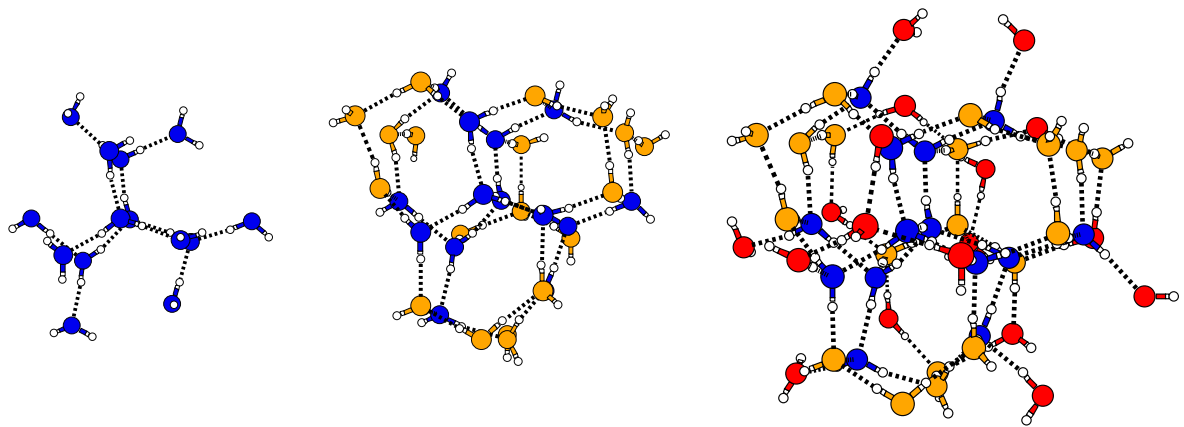
\AA	n	50	60	70	80	90	100	110	115	120	130	Optimierung
0,27		7	11	12	14	10	9	5	13	9	19	einmal lokal
0,27		0	0	8	7	14	12	21	16	24	13	PHENIX
0,54		0	0	33	31	33	54	59	60	64	61	PHENIX
0,81		0	0	46	49	51	68	78	84	81	92	PHENIX

Tabelle 5.6: Größe des Eisartefaktes als Funktion der maximalen Abweichung für Eis Ih

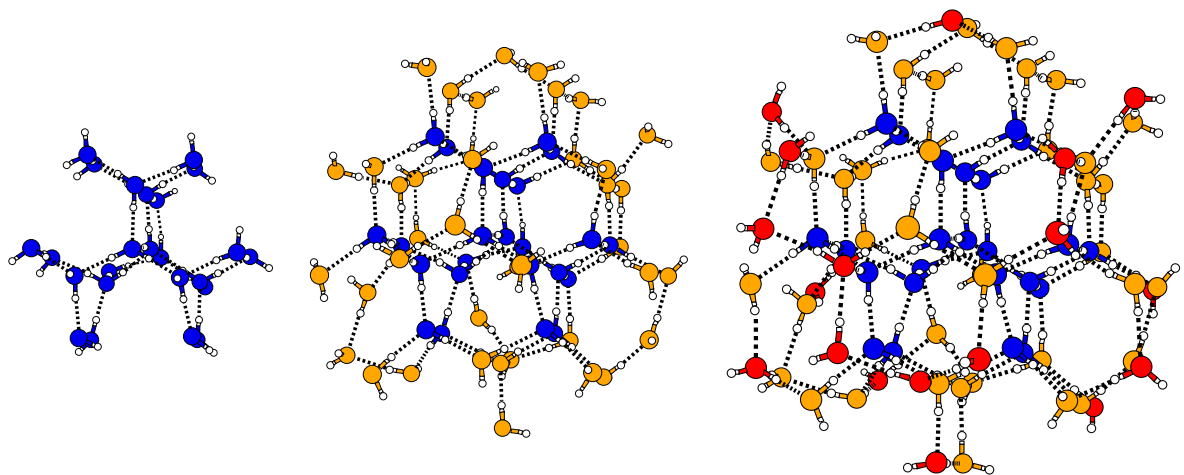
Unter Anwendung derselben Farbcodierung wie für die Artefakte des kubischen Eises sind in Abb. 5.13 die mit Anwachsen des Toleranzabstandes größer werdenden Eisartefakte ausgewählter sphärischer Ausschnitte aus hexagonalem Eis gezeigt. Auch hier ist zu erkennen, wie die dabei hinzukommenden Moleküle stets das schon bestehende Eisartefakt nach außen erweitern.



Eisartefakte eines Ausschnitts aus 70 Molekülen



Eisartefakte eines Ausschnitts aus 90 Molekülen



Eisartefakte eines Ausschnitts aus 120 Molekülen

Abbildung 5.13: Eisartefakte eines sphärischen Eisausschnittes aus Eis Ih bei verschiedener Toleranzschwelle (von links nach rechts 2,7, 5,4 und 8,1 Å.)

5.2.6 Nachbemerkenungen

Der Weg vom einzelnen Wassermolekül zum Eiskristall ist von mehreren Strukturübergängen begleitet. Die globalen Minimalstrukturen bis $n = 34$ zeigen bereits eine Reihe verschiedener Strukturmerkmale.

Oberhalb dieser Größe liefern die optimierten Clusterstrukturen bis ~ 100 eine obere Schranke für die Energie pro Molekül, und der Vergleich mit global orientierungsoptimierten sphärischen Ausschnitten aus Eis Ic, Ih und VI stuft diese als zwar stabile aber energetisch ungünstige lokale Minima ein. Führt bereits eine einfache lokale Optimierung zu einer Relaxierung der Oberfläche dieser Ausschnitte, folgt aus dem Vergleich der Energie pro Molekül mit den optimierten Clusterstrukturen, daß Strukturen mit kristallinen Bereichen ab etwa 60 Molekülen zu konkurrenzfähigen lokalen Minimalstrukturen gehören. Für die beiden Modifikationen Eis Ic und Ih liefern die mit dem PHENIX-Algorithmus optimierten Ausschnitte Hinweise auf für die Stabilität kristalliner Bereiche innerhalb der optimierten Gesamtstruktur für mindestens 70 Moleküle zählende Ausschnitte. Der Aufbau der Strukturen mit kristallinem Kern entspricht dem in [126–128] beschriebenen: von innen nach außen ist der kristalline Kern von einer ungeordneten Hülle umgeben, und die Oberfläche ist gleichfalls ungeordnet. Die in den Abb. 5.12 und 5.13 gezeigten Eisartefakte belegen eindeutig diese Struktur, die um höchstens 10% des OO-Abstandes von $2,7\text{\AA}$ vom ungestörten Kristallgitter der betreffenden Modifikation abweicht. Eine schrittweise Vergrößerung dieser Abweichung auf 20% und 30% dieses Wertes vergrößert das Eisartefakt sukzessive nach außen.

Gleichzeitig verschieben die vorliegenden Resultate den Größenbereich für Strukturen mit innenliegenden Eisartefakten im Vergleich zu [142] von 293 Molekülen zu mit 70 Molekülen deutlich kleineren Strukturen.

Auf der Basis der Resultate erscheint nun folgende Nomenklatur gerechtfertigt: Bis zu einer Anzahl von Molekülen, die nach einer Optimierung ein Eisartefakt enthält, ist von Clustern zu sprechen. Oberhalb dieser Größe handelt es sich um Eisanokristalle. Dabei existieren sowohl solche mit kristallinen Bereichen als auch solche, die eher als amorphes Eis zu klassifizieren sind. Letztere sind z.B. durch die optimierten Clusterstrukturen gegeben, die von Startkonfigurationen ausgehen, die die Wassermoleküle auf zufällig gewählte Positionen setzen. Als Oberbegriff bietet es sich an, von Eisananoaggregaten zu sprechen, wenn sowohl die teilweise kristallinen als auch die amorphen Strukturen gemeint sind. An dieser Stelle ungeklärt bleibt, wie die Verteilung und Gewichtung der Strukturfamilien einerseits amorpher andererseits teilweise kristalliner Eisananoaggregate innerhalb eines Energiespektrums (vgl. Kap. 4.1) ist. Damit ließe sich abschätzen, ob eine spontane Entstehung kristalliner Bereiche stattfindet, wenn anfänglich zufällig angeordnete Wassermoleküle mit Hilfe des PHENIX-Algorithmus optimiert werden.

Im Experiment wird die Gestalt der Cluster bzw. Nanoaggregate stark von den jeweiligen Randbedingungen beeinflusst. So können bald sphärische bald abgeplattete Strukturen entstehen. Ungeachtet dessen wäre der experimentelle Nachweis teilweise kristalliner Nanoaggregate im Bereich ab 70 Wassermolekülen einerseits eine Bestätigung für die Leistungsfähigkeit des TTM2-F-Potentials und andererseits ein Beweis für den Übergang zwischen dem Clusterregime und kristalliner Struktur.

Literaturverzeichnis

- [1] I. Rechenberg, Evolutionsstrategie: Optimierung technischer Systeme nach Prinzipien der biologischen Evolution, frommann-holzboog, 1973, Nachdruck in: I. Rechenberg, Evolutionsstrategie '94, frommann-holzboog, 1994.
- [2] H.-P. Schwefel, Numerische Optimierung von Computer-Modellen mittels Evolutionsstrategie, Birkhäuser, 1977.
- [3] J. H. Holland, Adaptation in natural and artificial systems: an introductory analysis with applications to biology, control, and artificial intelligence, The MIT Press 1992, second printing, 1993
- [4] J. Heistermann, Genetische Algorithmen, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart; Leipzig 1994
- [5] D. E. Goldberg, Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning, Addison-Wesley Publishing Company Inc. 1989
- [6] W. Kinnebrock, Optimierung mit genetischen und selektiven Algorithmen, R. Oldenbourg Verlag München Wien 1994
- [7] P. Pulay, G. Fogarasi, J. Chem. Phys. 96 (1992) 2856.
- [8] P. E. Maslen, J. Chem. Phys. 122 (2005) 014104.
- [9] D. M. Deaven, K. M. Ho, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 288.
- [10] D. M. Deaven, N. Tit, J. R. Morris, K. M. Ho, Chem. Phys. Lett. 156 (1996) 195.
- [11] D. J. Wales, M. P. Hodges, Chem. Phys. Lett. 286 (1998) 65.
- [12] Z. Li, H. A. Scheraga, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 84 (1987) 6611.
- [13] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1087.
- [14] S. Kirkpatrick, J. Stat. Phys. 32 (1984) 975.
- [15] I. M. Quintana, W. Ortiz, G. E. Lopez, Chem. Phys. Lett. 287 (1998) 429.
- [16] R. J. Wawak, M. M. Wimmer, H. A. Scheraga, J. Chem. Phys. 96 (1992) 5138.
- [17] O. Matsuoka, E. Clementi, M. Yoshimine, J. Chem. Phys. 64 (1976) 1351.

- [18] B. Hartke, J. Comput. Chem. 20 (1999) 1752.
- [19] J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93 (1997) 3919.
- [20] B. Hartke, persönliche Mitteilung.
- [21] M. D. Wolf, U. Landmann, J. Chem. Phys. A 102 (1998) 6129.
- [22] B. Hartke Z. Phys. Chem. 214 (2000) 1251.
- [23] F. Schulz, B. Hartke, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 5021.
- [24] B. Hartke, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 275.
- [25] B. Hartke, J. Chem. Phys. 97 (1993) 9973.
- [26] R. L. Johnston, Dalton Trans. 2003 (2003) 4193.
- [27] C. Roberts, R. L. Johnston, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 5024.
- [28] F. F. Guimarães, J. C. Belchior, R. L. Johnston, C. Roberts, J. Chem. Phys. 116 (2002) 8327.
- [29] T. Rauber, G. Rünger, Parallele und verteilte Programmierung, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (2000)
- [30] OpenMP-Spezifikationen
<http://www.openmp.org>
- [31] MPICH Spezifikation und Quellcode
<http://www-unix.mcs.anl.gov/mpi/>
- [32] P. Sanders, T. Worsch, Parallele Programmierung mit MPI: ein Praktikum, Logos-Verlag Berlin (1997).
- [33] W. Gopp, E. Lusk, A. Skjellum, Using MPI Portable Parallel Programming with the Message-Passing interface, The MIT Press (1999).
- [34] M. Snir, S. Otto, S. Huss-Lederman, D. Walker, J. Dongarra, MPI - The Complete Reference, Vol.1, The MPI Core, second edition, The MIT Press (2001).
- [35] S. Chapman, Fortran 90/95 for Scientists and Engineers, second edition, Mc Graw Hill (2004).
- [36] W. S. Brainerd, C. H. Goldberg, J. C. Adams, Fortran 90 Lehr- und Arbeitsbuch für das erfolgreiche Programmieren, R. Oldenbourg Verlag GmbH München (1994).
- [37] G. Lamprecht, FORTRAN 77 Einführung in die Programmiersprache, 3. Auflage Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH Braunschweig (1987).
- [38] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, J. Chem. Phys. 79 (1983) 926.
- [39] J. R. Reimers, R. O. Watts, M. L. Chem. Phys. 64 (1981) 95.

- [40] D. N. Bernardo, Y. Ding, K. Krogh-Jespersen, R. M. Levy, J. Phys. Chem. 98 (1994) 4180.
- [41] F. H. Stillinger, C. W. David, J. Chem. Phys. 69 (1978) 1473.
- [42] H. Yu, W. F. van Gunsteren, J. Chem. Phys. 121 (2004) 9549.
- [43] C. Burnham, OCCIDENT17b: Fortran program that evaluates forces, energies and dipoles for the 4/5-Site water models TTM, TTM2-R, TTM2-F, TTM2-F*, TIP4P, Dang-Chang, MCY CI, Kuwajima, EMP. Darin enthalten ist die Optimierungsroutine.
- [44] C. J. Burnham, S. S. Xantheas, J. Chem. Phys. 116 (2002) 5115.
- [45] B. T. Thole, Chem. Phys. 59 (1981) 341.
- [46] C. J. Burnham, J. Li, S. S. Xantheas, M. Leslie, J. Chem. Phys. 110 (1999) 4566.
- [47] C. J. Burnham, S. S. Xantheas, J. Chem. Phys. 116 (2002) 1500.
- [48] H. Partridge, D. W. Schwenke, J. Chem. Phys. 106 (1997) 4618.
- [49] G. S. Fanourgakis, E. Aprà, S. S. Xantheas, J. Chem. Phys. 121 (2004) 2655.
- [50] M. P. Hodges, XMakemol version 5.15 (2005).
<http://www.nongnu.org/xmakemol>
- [51] B. Bandow, B. Hartke, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 5809.
- [52] V. Chihaiia, S. Adams, W. F. Kuhs, Chem. Phys. 297 (2004) 271.
- [53] R. Ludwig, A. Appelhagen, Angew. Chem. 117 (2005) 821.
- [54] R. K. McMullan, G. A. Jeffrey, J. Chem. Phys. 42 (1965) 2725.
- [55] F. Hollander, G. A. Jeffrey, J. Chem. Phys. 66(1977) 4699.
- [56] J. R. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, B. M. Powell, Nature 325 (1987) 135.
- [57] A. Khan, THEOCHEM 664 (2003) 237.
- [58] A. Khan, Chem. Phys. Lett. 253 (1996) 299.
- [59] F. Schulz, B. Hartke, Theor. Chem. Acc. 114 (2005) 357.
- [60] Q. Shi, S. Kais, J. S. Francisco, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 12036.
- [61] B. Lee, F. M. Richards, J. Mol. Biol. 55 (1971) 379.
- [62] F. M. Richards, Ann. Rev. Biophys. Bioeng. 6 (1977) 151.
- [63] M. L. Connolly, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 118.
- [64] M. L. Connolly, J. Appl. Cryst. 16 (1983) 548.

- [65] J. Buša, J. Džurina, E. Hayryan, S. Hayryan, C.-K. Hu, J. Plavka, I. Pokorný, J. Skřivánek, M.-C. Wu, *Comp. Phys. Comm.* 165 (2005) 59, ARVO: A Fortran package for computing the solvent accessible surface area and the excluded volume of overlapping spheres via analytic equations.
- [66] S. Hayryan, C.-K. Hu, J. Skřivánek, E. Hayryan, I. Pokorný, *J. Comput. Chem.* 26 (2005) 334.
- [67] A. Baranyai, A. Bartók, A. A. Chialvo, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 054502.
- [68] I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov, W. Greiner, A. Koshelev, A. Shutovich, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 053401-1.
- [69] J. Q. Searcy, J. B. Fenn, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 5282.
- [70] S.-S. Lin, *Rev. Sci. Instrum.* 44 (1973) 516.
- [71] J. L. Kassner Jr., D. E. Hagen, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 1860.
- [72] D. E. Hagen, J. L. Kassner Jr., *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 4285.
- [73] P. M. Holland, A. W. Castleman Jr., *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5984.
- [74] V. Hermann, B. D. Kay, A. W. Castleman Jr., *Chem. Phys.* 72 (1982) 185.
- [75] A. W. Castleman Jr., B. D. Kay, V. Hermann, P. M. Holland, T. D. Märk, *Surf. Sci.* 106 (1981) 179.
- [76] A. Selinger, A. W. Castleman Jr., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 8442.
- [77] M. P. Hodges, D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* 324 (2000) 279.
- [78] V. Buch, S. Bauerecker, J. P. Devlin, U. Buck, J. K. Kazimirski, *Int. Rev. Phys. Chem.* 23 (2004) 375.
- [79] U. Buck, F. Huiskens, *Chem. Rev.* 100 (2000) 3863.
- [80] A. Lagutschenkov, G. S. Fanourgakis, G. Niedner-Schatteburg and S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 194310.
- [81] J. W. Ponder, TINKER Software Tools for Molecular Design, Washington University, St. Louis
<http://dasher.wustl.edu>
- [82] J. D. Bernal, R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* 1 (1933) 515.
- [83] V. N. McCarthy, K. D. Jordan, *Chem. Phys. Lett.* 429 (2006) 166.
- [84] K. Liu, M. G. Brown, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 8995.
- [85] U. Buck, I. Ettischer, M. Melzer, V. Buch, J. Sadlej, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 2578
- [86] J. Brudermann, M. Melzer, U. Buck, J. K. Kazimirski, J. Sadlej, V. Buch, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 10649.

- [87] D. J. Anick, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 5135.
- [88] G. S. Fanourgakis, E. Aprà, W. A. de Jong, S. S. Xantheas, J. Chem. Phys. 122 (2005) 134304.
- [89] M. J. Wojcik, V. Buch, J. P. Devlin, J. Chem. Phys. 99 (1993) 2332.
- [90] B. Rowland, N. S. Kadagathur, J. P. Devlin, V. Buch, T. Feldman, M. J. Wojcik, J. Chem. Phys. 102 (1995) 8328.
- [91] A. Lüchow, IREMP (2000): Software for the calculation of the OH stretch vibrational spectrum using a local mode Hamiltonian for water clusters and phenol water clusters. Method of Victoria Buch, J. Chem. Phys. 110 (1999) 10649, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 4933, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 2771.
- [92] A. Lüchow, D. Spangenberg, C. Janzen, A. Jansen, M. Gerhards, K. Kleinermanns, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 2771.
- [93] J. Sadlej, V. Buch, J. K. Kazimirski, U. Buck, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 4933.
- [94] M. L. Sage, Chem. Phys. 35 (1978) 375.
- [95] S. Bulusu, S. Yoo, E. Aprà, S. Xantheas, X. C. Zeng, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 11781.
- [96] J. O. Jensen, P. N. Krishnan, L. A. Burke, Chem. Phys. Lett. 260 (1996) 499.
- [97] S. McDonald, L. Ojamäe, S. J. Singer, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 2824.
- [98] L. S. Sremaniak, L. Perera, M. L. Berkowitz, J. Chem. Phys. 105 (1996) 3715.
- [99] P. N. Day, R. Pachter, M. S. Gordon, G. N. Merrill, J. Chem. Phys. 112 (2000) 2063.
- [100] K. S. Kim, M. Dupuis, G. C. Lie, E. Clementi, Chem. Phys. Lett. 131 (1986) 451.
- [101] J. K. Clary, D. C. Clary, J. Phys. Chem. 100 (1996) 18014.
- [102] S. W. Peterson, H. A. Levy, Act. Cryst. 10 (1957) 70.
- [103] M. Masella, J. P. Flament, J. Chem. Phys. 107 (1997) 9105.
- [104] J. M. Pedulla, K. Kim, K. D. Jordan, Chem. Phys. Lett. 291 (1998) 78.
- [105] P. Nigra, S. Kais, Chem. Phys. Lett. 305 (1999) 433.
- [106] K. Koga, R. D. Parra, H. Tanaka, X. C. Zeng, J. Chem. Phys. 113 (2000) 5037.
- [107] J. Bai, C.-R. Su, R. D. Parra, X. C. Zeng, H. Tanaka, K. Koga, J.-M. Li, J. Chem. Phys. 118 (2003) 3913.
- [108] F. H. Stillinger, A. Rahman, J. Chem. Phys. 68 (1978) 666.
- [109] M. Yoshida, Fullerene Structure Library
<http://www.cochem2.tutkie.tut.ac.jp/Fuller/fsl/fsl.html>

- [110] J. Brudermann, U. Buck, V. Buch, J. Phys. Chem. A 106 (2002) 453.
- [111] G.-J. Guo, Y.-G. Zhang, K. Refson, Chem. Phys. Lett. 413 (2005) 415.
- [112] G.-J. Guo, Y.-G. Zhang, Y.-J. Zhao, K. Refson, G.-H. Shan, J. Chem. Phys. 121 (2004) 1542.
- [113] M. Chaplin, Water: the structure and properties of liquid water
<http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html>
- [114] (a) R. M. Pashley, M. Rzechowicz, L. R. Pashley, M. J. Francis, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 1231. (b) M. J. Francis, N. Gulati and R. M. Pashley, J. Coll. Interface Sci. 299 (2006) 673.
- [115] L. A. Guildner, D. P. Johnson, F. E. Jones, J. Res. Natl. Bur. Stand. 80A (1976) 505.
- [116] D. R. Lide Ed., CRC Handbook of chemistry and physics, 80th Ed. (CRC Press, Boca Raton, 1999).
- [117] D. Eisenberg, W. Kauzmann, The structure and properties of water (Oxford University Press, London, 1969) , The dodecahedral interstitial model is described in L. Pauling, The structure of water, In Hydrogen bonding, Ed. D. Hadzi and H. W. Thompson (Pergamon Press Ltd, London, 1959) pp 1-6.
- [118] P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 47 (1912) 439.
- [119] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. G. Fernández, C. Vega, J. Chem. Phys. 122 (2005) 234511.
- [120] L. Mercury, P. Vieillard, Y. Tardy, Appl. Geochem. 16 (2001) 161.
- [121] M. Song, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K. Aoki, Phys. Rev. B 68 (2003) 014106.
- [122] B. Schwager, L. Chudinovskikh, A. Gavriluk, R. Boehler, J. Phys: Condens. Matter 16 (2004) S1177.
- [123] D. Eisenberg, W. Kauzmann, The Structure and Properties of Water, Oxford University Press (1969).
- [124] V. F. Petrenko, R. W. Whitworth, Physics of ice, Oxford University Press (1999).
- [125] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 2680.
- [126] L. Delzeit, M. S. Devlin, B. Rowland, J. P. Devlin, V. Buch, J. Phys. Chem. 100 (1996) 10076.
- [127] V. Buch, L. Delzeit, C. Blackledge, J. P. Devlin, J. Chem. Phys. 100 (1996) 3732.
- [128] J. P. Devlin, V. Buch, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 6095.
- [129] J. P. Devlin, J. Sadlej, V. Buch, J. Phys. Chem. A 105 (2001), 974.
- [130] G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, Evaluation of Crystallographic Data with the Program DIAMOND, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 101, 221 (1996).
<http://www.crystalimpact.com/diamond/Default.htm>

- [131] H. Tanaka, R. Yamamoto, K. Koga, X. C. Zheng, Chem. Phys. Lett. 304 (1999) 378.
- [132] G. P. Arnold, E. D. Finch, S. W. Rabideau, R. G. Wenzel, J. Chem. Phys. 49 (1968) 4365.
- [133] E. D. Finch, S. W. Rabideau, R. G. Wenzel, N. G. Nereson J. Chem. Phys. 49 (1968) 4361.
- [134] B. Kamb, A. Prakash, Act. Cryst. B 24 (1968) 1317.
- [135] H. Engelhardt, B. Kamb, J. Chem. Phys. 75 (1981) 5887.
- [136] B. Kamb, A. Prakash, C. Knobler, Act. Cryst. 22 (1967) 706.
- [137] W. F. Kuhs, J. L. Finney, C. Vettier, D. V. Bliss, J. Chem. Phys. 81 (1984) 3612.
- [138] S. J. La Placa, W. C. Hamilton, B. Kamb, A. Prakash, J. Chem. Phys. 58 (1973) 567.
- [139] A. J. Leadbetter, R. C. Ward, J. W. Clark, P. A. Tucker, T. Matsuo, H. Suga, J. Chem. Phys. 82 (1985) 424.
- [140] C. Lobban, J. L. Finney, W. F. Kuhs, Nature 391 (1998) 268.
- [141] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD):
<http://www.fiz-karlsruhe.de/ecid/Internet/en/DB/icsd/>
 oder: <http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de/>
- [142] J. K. Kazimirski, V. Buch, J. Phys. Chem. A 107 (2003) 9762.

Anhang A

A.1 Auszüge aus OH-Streckschwingungsspektren

Im Anschluß befinden sind Auszüge aus den numerischen Resultaten der Berechnung der Infrarotstreckschwingungsspektren der globalen Minimalstrukturen, die reine clathratartige Käfige sind oder solche enthalten. Hervorgehoben sind die im Kapitel 3 markierten Moden. Donatoren bezeichnen Wasserstoffbrückenbindungen vom zentralen Molekül zu einem Nachbarmolekül, Akzeptoren sind solche von einem Nachbarmolekül zum zentralen Molekül.

A.1.1 Strukturen mit 17er Käfig

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Donator	Donator	Akzeptor	Akzeptor
1	8,6	3706,97757	-0,00081	-0,00161	0,00285	0,00379
2	48,9	3706,67864	-0,00007	0,00339	0,00136	0,00262
3	50,1	3706,18521	0,00323	-0,00281	-0,00314	-0,00222
4	44,5	3705,81864	0,00395	-0,00337	0,00139	0,00116
5	27	3705,7116	-0,00337	0,00257	0,00116	0,00145
6	16,5	3705,57354	-0,00169	0,00229	-0,00197	-0,00137
7	413,1	3556,97132	-0,08267	0,08395	0,00476	0,00262
8	362,3	3553,14979	-0,01956	-0,01753	-0,01742	0,01416
9	255,3	3550,02527	-0,03256	-0,01506	0,00442	-0,00916
10	130,9	3547,32164	0,01545	0,01133	-0,03658	0,01328
11	232,9	3545,00236	-0,0004	0,00211	-0,00646	0,00343
12	1151,9	3531,71231	0,02913	0,01376	-0,05313	-0,08435
13	123	3517,66814	0,01078	-0,00266	-0,00473	0,01851
14	87,5	3515,66097	-0,01927	-0,06064	-0,0002	0,00258
15	89,2	3512,77851	-0,01873	-0,01707	0,00452	0,01088
16	24,6	3510,44465	0,0031	-0,00921	0,00692	0,01979
17	237,1	3496,82107	-0,01656	0,00639	0,01811	0,06698
18	659,2	3475,66266	0,00246	0,01266	-0,12207	-0,0108
19	471,4	3472,58638	0,0145	-0,01977	-0,02394	0,00371
20	136,1	3467,20645	-0,00167	0,00182	-0,00753	-0,01065
21	98,9	3464,34074	0,00283	0,0018	0,02707	0,00491
22	532,4	3441,46576	0,07551	0,04328	-0,0104	0,08572

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Donator	Donator	Akzeptor	Akzeptor
23	142,6	3438,61068	-0,11464	-0,11224	0,02659	0,09193
24	278,2	3431,04843	0,13299	-0,14002	-0,00969	-0,00109
25	2,4	3334,51445	0,54442	0,50851	-0,40627	-0,47668
26	852,3	3302,08287	0,68001	-0,69336	0,01877	0,02386
27	815,5	3200,97688	0,27276	0,29282	-0,27763	0,85829
28	926,1	3176,33107	-0,33688	-0,35534	-0,8538	-0,03714
29	1119,4	3027,86532	0,05756	0,0118	0,0728	0,05976
30	1405,3	2996,82333	0,02839	0,04014	0,00103	0,03611
31	606,4	2981,27693	-0,01483	-0,0066	-0,02985	-0,00736
32	1108,1	2972,26835	-0,02924	0,00679	-0,0031	-0,00003
33	494,6	2962,60344	-0,02884	-0,01159	-0,00593	0,00664
34	394,1	2946,28824	0,00029	-0,00017	-0,01196	0,01201

Tabelle A.1: Beiträge der Donator- und Akzeptorbindungen des zentralen Moleküls des globalen Minimums $n = 17$.

A.1.2 Strukturen mit 19er Käfig/Käfiganteil

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Donator	Donator	Akzeptor	Akzeptor
1	30	3709,39729	-0,00258	-0,00374	0,00334	-0,00393
2	33,4	3707,33399	0,0027	-0,00251	-0,00124	-0,00193
3	46,1	3706,37029	-0,00313	0,00332	-0,00143	-0,00239
4	32,8	3706,0331	0,00093	-0,00174	-0,00031	-0,00053
5	26,4	3705,86992	0,00005	0,00205	0,00228	-0,00039
6	36,3	3705,40166	0,00271	-0,00159	-0,00169	0,00026
7	24,1	3705,06834	0,00202	-0,00016	0,00017	0,00184
8	209,6	3599,41888	0,00525	-0,00444	0,02035	-0,00438
9	425,2	3555,03848	-0,01714	-0,00459	-0,02765	0,00125
10	444,9	3545,88908	0,06541	-0,00022	0,01843	0,00511
11	649,9	3540,64144	0,00348	-0,03408	0,01655	-0,01245
12	118,5	3538,5077	-0,02335	0,0273	0,00127	0,02691
13	444,7	3536,90346	0,0107	0,03459	-0,00013	0,00265
14	192,8	3536,703	-0,02873	0,03418	0,00129	-0,00109
15	13,3	3509,54048	-0,07055	-0,00353	-0,01426	0,0148
16	112,2	3499,64072	0,11666	-0,03915	-0,03114	-0,00037
17	133,2	3495,89457	-0,04717	0,02223	0,00155	0,00029
18	63,8	3488,20554	0,02329	-0,11943	0,00401	0,00606
19	499,8	3481,3225	0,06304	0,02838	-0,10297	-0,01337
20	406,3	3470,20903	0,02559	0,01514	-0,00661	-0,00856
21	496,5	3460,18945	-0,02302	0,00796	-0,00474	-0,00125
22	212,3	3445,5043	-0,03366	-0,07821	0,0281	0,00079

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Donator	Donator	Akzeptor	Akzeptor
23	418,8	3429,51013	-0,27325	0,07182	0,02862	0,01836
24	211,7	3416,64823	0,01596	-0,19941	0,03288	0,03693
25	662,5	3396,0498	0,02038	-0,04998	-0,01176	0,1109
26	408,7	3392,78693	0,08093	-0,01171	-0,17652	-0,0335
27	335,2	3345,68909	0,89963	0,0095	-0,20398	-0,14412
28	804,6	3308,97494	0,05774	-0,81263	0,25071	0,14337
29	235,3	3292,37524	-0,05938	0,36619	-0,16204	-0,06933
30	951,9	3173,26689	0,20672	0,29636	0,89533	-0,08231
31	840,9	3140,98697	0,09764	0,14053	0,10374	0,38355
32	903	3005,06796	0,03124	0,0384	0,03988	0,21074
33	744,6	2997,49561	-0,115	-0,12457	0,06734	-0,816
34	1232,5	2984,48335	0,03286	-0,04325	0,03808	-0,01654
35	369,5	2970,64318	-0,00199	0,03773	0,00704	0,11125
36	878,5	2951,3683	0,00161	0,02828	0,03276	0,05645
37	1001,1	2945,86084	-0,0242	-0,03016	0,01888	-0,18736
38	814,6	2932,26374	0,0017	-0,02113	0,01355	-0,14893

Tabelle A.2: Beiträge der Donator- und Akzeptorbindungen des zentralen Moleküls des globalen Minimums $n = 19$.

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Donator	Donator	Akzeptor	Akzeptor
1	32,9	3708,8675	-0,00325	-0,00046	0,00219	-0,00362
2	27,7	3706,06654	-0,00069	0,00246	-0,00071	-0,00075
3	34,4	3705,8736	0,00017	-0,00337	0,0015	-0,00068
4	50,4	3705,32895	-0,00329	-0,0006	0,00012	0,00311
5	36,7	3705,13477	0,00041	0,00006	-0,00071	-0,00013
6	14,6	3705,06313	-0,00116	0,00195	-0,0011	0,00063
7	34,9	3702,9047	-0,00079	-0,00514	-0,00105	-0,00136
8	320	3590,6178	0,02457	-0,00832	0,00069	0,01404
9	225	3563,31907	0,0083	0,00648	-0,00147	-0,00453
10	295,9	3560,17445	-0,00212	-0,00453	-0,00448	0,00367
11	439,4	3558,04681	-0,00412	0,00215	-0,00523	-0,00012
12	310,1	3547,22842	0,00371	0,02587	-0,01766	0,02035
13	401	3543,60598	0,01443	-0,03054	0,00909	-0,00173
14	243,7	3535,69404	0,0155	-0,11197	0,0043	0,00275
15	242,8	3515,74543	-0,00621	-0,04468	0,00472	0,00651
16	409	3512,39057	-0,00158	-0,07371	0,00375	0,0085
17	125	3508,19402	0,05583	-0,05585	0,0017	0,00638
18	130,5	3501,66894	0,00523	-0,00287	0,00429	-0,00065
19	62,5	3499,63072	0,00294	0,01667	-0,00205	-0,00557
20	16,6	3494,56783	0,0142	-0,20195	0,01237	0,00749

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Donator	Donator	Akzeptor	Akzeptor
21	257,1	3471,44242	-0,01071	-0,02971	0,00003	0,01503
22	324,9	3469,23016	0,01456	0,05209	-0,0057	-0,01603
23	600,5	3457,90331	0,0058	0,10872	-0,0327	-0,01536
24	180,5	3454,8849	0,0078	0,00341	-0,01113	-0,00187
25	25,5	3451,64914	0,03567	-0,01198	-0,02782	0,01962
26	446	3449,53458	-0,0125	0,10685	-0,02308	-0,02786
27	685,5	3446,00194	0,02341	-0,44143	0,04457	0,02976
28	440,9	3417,17655	0,02114	0,60249	-0,06243	-0,13754
29	862,7	3408,85401	0,05141	-0,53916	0,04705	-0,00769
30	142,7	3391,66338	-0,01772	-0,1159	-0,00691	0,00517
31	610	3341,90287	-0,06051	-0,1059	0,0823	0,03329
32	107,2	3317,56353	0,16027	0,08384	-0,0247	-0,03902
33	96,5	3275,46348	-0,09704	0,0037	0,1875	0,05013
34	915,6	3272,67026	0,06437	0,05012	0,10745	-0,03004
35	1382,6	3259,6108	-0,12051	0,03268	0,0132	0,00823
36	702,7	3190,20035	0,02911	0,0276	0,15521	0,00775
37	740,7	3154,72522	0,4812	-0,08912	-0,25182	-0,6221
38	418,6	3101,24158	0,54437	-0,03088	-0,34006	0,04007
39	3154,9	3004,77495	-0,12224	-0,03751	0,24819	-0,45567
40	1407,8	2997,56594	0,11757	0,01878	-0,13519	0,28885
41	254,6	2985,72314	0,06241	-0,00079	0,3512	-0,27873
42	69,7	2980,66074	-0,05338	-0,0078	-0,03643	-0,04644
43	309,2	2978,91467	-0,12675	-0,00718	0,17306	-0,31275
44	451,9	2968,75178	0,37732	0,0528	0,13118	0,30497
45	652,8	2951,70253	0,41856	0,08811	0,64245	0,12187
46	645,2	2942,61852	0,18524	0,03416	0,25844	0,07705

Tabelle A.3: Beiträge der Donator- und Akzeptorbindungen des zentralen Moleküls des globalen Minimums $n = 23$.

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Donator	Donator	Akzeptor	Akzeptor
1	30,4	3705,8368	-0,0003	0,00115	0,00051	0,00054
2	37,1	3704,95023	-0,00056	0,0057	-0,00113	-0,00317
3	34,6	3704,53765	0,00253	-0,00112	0,00304	0,00005
4	26,5	3704,25127	0,00079	-0,00183	-0,00096	-0,00052
5	40,2	3703,89113	-0,00029	0,00137	0,00023	0,00016
6	34,8	3702,41928	-0,00038	0,00235	0,00179	-0,00091
7	36,9	3701,20002	0,00246	-0,00292	0,00181	0,00161
8	308,7	3585,38533	-0,00655	0,01588	0,00505	0,00105
9	318	3565,94443	-0,00457	-0,00695	0,00458	0,00742
10	450	3565,17175	0,00362	-0,00498	0,00046	0,00298

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Donator	Donator	Akzeptor	Akzeptor
11	230,1	3563,47152	0,00401	-0,01048	-0,00161	-0,00121
12	420,8	3551,85887	-0,05811	0,11258	-0,02057	-0,00483
13	352,1	3544,62412	0,00174	0,00749	0,03236	-0,00659
14	155,2	3537,30536	0,01397	0,05853	-0,04739	0,01426
15	215,6	3530,78089	0,00501	-0,01743	0,00126	-0,00829
16	446,1	3522,42326	-0,02226	-0,0105	-0,00197	0,06062
17	133,9	3520,93914	0,00075	0,02467	0,00305	-0,01128
18	341,1	3512,70489	0,04518	-0,25226	0,00048	-0,05053
19	106,6	3508,63862	-0,0173	0,01593	-0,00482	-0,00806
20	231,2	3506,84971	0,04435	-0,13584	0,0222	0,06065
21	170,3	3499,23796	0,021	0,39159	-0,07016	-0,12637
22	233,3	3487,90185	-0,01133	0,07362	0,00501	0,00748
23	171,8	3479,96704	0,02583	-0,37552	0,04975	0,07097
24	523,7	3478,21243	0,00235	0,53799	-0,08411	-0,11077
25	334,2	3466,99623	-0,01369	0,30159	-0,07468	0,08128
26	62	3462,13267	-0,03197	0,07887	-0,03998	-0,00819
27	453,4	3460,57816	0,00573	-0,21989	0,07233	0,03369
28	194	3459,07036	-0,01559	0,12679	-0,02541	0,04006
29	71	3447,6902	-0,00162	-0,21817	0,08754	0,03695
30	448,5	3445,54172	0,02665	-0,06441	-0,01419	-0,02688
31	361,7	3430,44946	0,07212	-0,05405	-0,20075	-0,03975
32	607,4	3427,5282	0,01803	-0,11058	-0,11809	-0,01216
33	84,1	3423,22852	0,01389	-0,15489	0,04635	0,03535
34	67,1	3417,85419	-0,09698	-0,07459	-0,00202	0,0097
35	661,8	3410,05662	0,09991	0,05489	0,00643	-0,01914
36	974	3395,65838	-0,06739	0,09291	0,29601	0,03303
37	403,4	3383,43048	-0,01812	0,00246	0,02335	0,02061
38	223,6	3362,18988	-0,05535	-0,00458	0,17253	0,07742
39	414,4	3321,87059	-0,2909	0,1194	0,5926	0,40911
40	895	3309,65638	0,00543	-0,01122	-0,00846	-0,00235
41	118	3304,53509	-0,15763	0,107	0,30296	0,21572
42	519,8	3290,02615	-0,01885	0,01907	0,0574	0,02073
43	550,5	3272,15542	-0,11103	0,01868	-0,53655	0,7973
44	1093,3	3175,99	-0,33473	-0,03798	-0,09394	-0,13054
45	1293,7	3167,76691	0,82196	0,09512	0,19692	0,24756
46	1159	3131,18064	0,16005	0,01267	0,04937	0,03308
47	395,9	3116,67755	-0,05882	-0,0047	-0,01863	0,00287
48	2082	3031,46266	-0,07627	0,00658	-0,00846	-0,02926
49	589,9	3020,85544	-0,07629	0,00142	-0,00683	-0,04739
50	894,9	2999,83831	-0,02038	0,01071	-0,00488	0,01306
51	496,8	2993,92241	0,04003	-0,0337	-0,0048	-0,02112
52	319,2	2959,74296	-0,03831	-0,00265	-0,00225	-0,01189
53	433,4	2958,98686	0,00949	-0,0085	-0,0032	-0,00136
54	1158,9	2951,07253	-0,00482	0,01284	0,03066	-0,01163

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Donator	Donator	Akzeptor	Akzeptor
55	852,6	2940,73495	-0,02908	-0,00849	0,0125	-0,01325
56	471,9	2924,31517	-0,00145	0,04719	0,00514	0,00886

Tabelle A.4: Beiträge der Donator- und Akzeptorbindungen des zentralen Moleküls des globalen Minimums $n = 28$.

A.1.3 Strukturen mit 21er Käfig/Käfiganteil

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Akzeptor	Akzeptor	Donator	Donator
1	29,9	3707,79537	-0,00211	-0,00246	-0,00045	-0,00193
2	21	3707,38558	-0,00141	-0,0012	0,00467	0,0003
3	29,7	3706,98013	0,00082	-0,00015	0,00118	-0,00439
4	55,5	3706,82691	-0,00052	-0,00225	-0,00126	-0,00075
5	52,2	3706,50023	0,00162	0,0017	0,00263	-0,0034
6	22,1	3706,24855	-0,00191	0,00116	-0,002	0,00177
7	25,9	3705,81033	-0,00079	-0,0011	-0,00248	0,0014
8	32,5	3701,62264	-0,00148	-0,00117	-0,0003	0,00223
9	305,1	3589,75195	-0,00316	0,02047	-0,00425	0,01217
10	231,5	3581,39459	0,01871	-0,00096	0,01116	-0,0034
11	198	3550,99432	0,02295	-0,00163	0,00888	-0,00282
12	276,6	3548,6125	0,00285	0,00221	-0,00749	-0,01144
13	333,5	3547,01741	-0,00824	0,01883	-0,00783	0,01764
14	417,3	3527,46332	0,00268	0,00211	0,05656	0,01342
15	331,1	3520,67825	-0,00766	0,02541	0,02574	-0,00166
16	314,7	3512,76664	-0,00684	-0,00633	0,11154	-0,08172
17	154,2	3508,98207	-0,02032	-0,0133	0,00469	0,01614
18	99,9	3494,30325	-0,01159	0,01603	0,01388	0,0265
19	102,2	3484,68602	-0,00476	-0,0076	0,12879	-0,01348
20	139,8	3470,10925	-0,00099	-0,02774	-0,0438	0,14278
21	226,8	3467,43102	0,00695	0,06956	-0,05273	0,00042
22	504	3465,26187	-0,00232	-0,04818	0,05043	0,04605
23	147,6	3462,80441	-0,01883	-0,07416	0,00016	-0,02123
24	493,3	3447,39367	-0,00064	-0,00011	0,05567	-0,00325
25	305,5	3406,38128	-0,00443	0,03864	-0,3323	0,083
26	847,5	3403,83726	0,10964	0,02844	-0,07117	-0,17121
27	548,6	3399,14757	0,12317	0,02484	-0,08121	0,07181
28	431,8	3378,45565	0,10133	-0,00459	-0,052	-0,02321
29	628,3	3357,90731	0,01961	0,19874	0,05612	-0,09217
30	494	3343,9981	0,16918	0,23498	-0,8559	-0,08364
31	376,8	3291,69335	-0,18167	-0,26312	-0,14572	0,87123
32	523,5	3270,9785	-0,02274	-0,01729	0,06165	0,00123

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Akzeptor	Akzeptor	Donator	Donator
33	426,7	3251,16939	0,01145	-0,04595	0,03688	-0,08952
34	695,4	3153,80437	-0,03014	0,89748	0,20948	0,31304
35	1412	3083,07875	0,92766	-0,0685	0,15528	0,20003
36	1007,9	3022,52454	0,0177	0,00722	0,0142	0,03524
37	771,9	2997,6374	0,12293	-0,01271	0,01615	0,04813
38	1858,1	2974,73313	-0,0963	0,05878	0,00274	-0,02841
39	487,8	2964,67104	0,03272	-0,01453	0,02615	-0,01056
40	496,9	2947,68006	0,09522	0,00773	0,00898	0,03557
41	407,7	2940,49352	-0,02636	0,03271	-0,00578	0,01355
42	815,4	2927,90914	-0,02819	0,01088	0,0028	-0,00049

Tabelle A.5: Beiträge der Donator- und Akzeptorbindungen des zentralen Moleküls des globalen Minimums $n = 21$.

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Donator	Donator	Akzeptor	Akzeptor
1	28,7	3708,39486	-0,00026	-0,00074	-0,00453	0,00215
2	40,4	3707,6908	-0,0023	0,001	-0,00183	0,00014
3	24	3707,29203	0,00699	-0,0012	0,00252	0,00105
4	37,6	3706,87333	-0,00057	0,00031	0,00068	-0,00056
5	36,1	3706,55642	-0,00584	0,00764	0,00349	0,00183
6	30	3705,71385	0,00062	0,00206	-0,00024	0,00009
7	39,2	3705,53275	0,0006	-0,00128	0,00027	0,00061
8	32,2	3705,1781	-0,00138	-0,00147	0,00079	-0,00177
9	277,2	3594,16787	-0,01454	0,01058	-0,00079	-0,0006
10	330,5	3584,50498	0,00432	0,00551	-0,00908	0,00236
11	540,8	3577,27778	-0,01628	0,0005	0,00081	0,002
12	339,5	3565,3405	0,00203	0,00211	-0,0007	0,0064
13	751,9	3553,12428	0,00446	-0,01222	-0,01754	-0,01816
14	198,9	3552,07015	0,0061	-0,0075	-0,00207	-0,00151
15	154	3539,15484	0,00541	-0,00018	0,01323	-0,00287
16	87	3537,01673	0,00001	-0,00583	-0,02368	0,01074
17	113	3532,50782	0,0004	0,00462	-0,02037	-0,00401
18	151,6	3528,52973	0,0037	0,00573	0,00029	-0,00145
19	79,2	3523,89504	0,00451	-0,01022	-0,00012	-0,00025
20	166,1	3495,67619	0,00039	-0,00145	0,00515	0,00169
21	215,3	3494,50748	-0,00633	0,0064	0,00396	0,00106
22	109,6	3485,49801	-0,00314	0,00632	-0,00409	-0,00426
23	141,2	3479,87468	-0,00451	-0,00894	0,00683	-0,00206
24	279,5	3468,50433	0,00745	0,01874	-0,00832	0,00867
25	186,7	3463,54776	-0,00014	0,00404	0,00383	0,01587
26	660,2	3441,49754	-0,009	-0,02847	0,01618	-0,00588

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Donator	Donator	Akzeptor	Akzeptor
27	420	3425,57124	0,001	-0,00158	0,01112	0,00525
28	275,7	3421,3913	0,031	0,03186	-0,03253	-0,0545
29	221,5	3419,43788	0,0019	0,00006	0,08934	-0,00566
30	392,8	3299,05426	0,06203	0,06544	-0,0474	-0,26111
31	160,5	3275,69378	0,01559	0,03666	-0,03254	-0,06082
32	338,9	3253,53677	-0,71491	0,02825	0,27121	0,25021
33	178,8	3219,52746	0,01262	0,54675	-0,29032	-0,26132
34	1540,7	3190,51405	-0,14391	-0,03409	0,20235	0,03995
35	1818,2	3181,51023	0,17159	0,09317	-0,06206	0,20877
36	370	3174,28918	0,00766	-0,11699	0,3015	0,1714
37	581,1	3154,57527	-0,04539	-0,09981	0,31166	0,10372
38	1274,3	3124,31562	-0,15554	0,12448	0,00158	0,01349
39	1259,2	3093,38924	-0,48677	0,2421	-0,37322	0,09349
40	488,4	3081,23018	0,10286	-0,13105	-0,0399	0,07204
41	433	3063,99613	-0,05927	0,40597	0,46231	-0,50474
42	2693,2	3018,21989	0,09584	0,27317	0,0053	0,37984
43	1939,1	3006,83102	-0,21229	0,13841	-0,13121	0,00029
44	503,4	2990,49973	-0,10192	-0,04557	-0,03879	-0,15027
45	895,5	2987,48603	-0,02053	-0,1169	-0,02527	-0,09012
46	138,6	2979,4585	0,07722	-0,0247	-0,06161	0,04986
47	489,9	2974,0912	-0,20348	-0,37483	0,06383	-0,43317
48	114,3	2970,20928	-0,04531	-0,03178	0,00592	-0,05277
49	492,5	2946,77645	-0,03236	-0,08352	0,06397	-0,22192
50	315,4	2936,82519	0,19932	0,37876	0,45696	0,14817

Tabelle A.6: Beiträge der Donator- und Akzeptorbindungen des zentralen Moleküls des globalen Minimums $n = 25$.

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Akzeptor	Donator	Donator	Akzeptor
1	25,7	3707,32888	-0,00093	0,00144	-0,00077	-0,00103
2	25,6	3707,18584	-0,00036	-0,0003	-0,00001	0,00084
3	39,9	3706,69604	-0,00257	-0,00147	0,00058	-0,00152
4	37,1	3706,54578	0,00013	-0,00015	-0,00009	-0,00061
5	33,7	3706,26112	-0,00039	-0,00234	0,00263	-0,00069
6	37,5	3705,93587	-0,00089	-0,00209	0,00058	-0,00057
7	22,7	3705,45672	0,00027	0,00184	0,00115	0,0006
8	31,6	3704,48125	0,00158	0,00027	-0,00263	-0,00089
9	316,5	3583,77021	-0,0021	-0,00544	-0,00494	-0,00035
10	731	3565,28126	0,06588	0,0153	0,00814	-0,00389
11	336,3	3561,54582	0,00739	0,00017	-0,00145	-0,00615
12	295,5	3555,38854	-0,00229	0,00516	-0,00426	-0,00288
13	238,6	3547,92212	-0,00917	0,0222	-0,00402	0,00226
14	248,1	3545,32306	-0,00195	-0,02641	0,00966	-0,01779
15	432,5	3535,63526	0,00499	-0,02251	0,03203	0,00408
16	243,4	3533,94104	0,0005	-0,00161	0,00357	0,00266
17	133,9	3525,86834	-0,00841	-0,0027	0,00083	0,00047
18	144,4	3515,58524	-0,02872	0,01412	0,00574	-0,00627
19	97,6	3497,38121	0,04208	0,0166	0,00026	-0,00303
20	126,5	3491,92282	-0,00763	0,00216	-0,00369	0,00199
21	34	3491,67501	-0,00452	0,01623	-0,00308	-0,00333
22	353,5	3486,77078	0,00426	-0,01785	0,01424	-0,00115
23	174,9	3483,85367	0,00723	-0,01011	-0,00164	-0,00134
24	39,2	3472,05377	-0,00617	0,01667	0,00215	-0,00778
25	70,6	3466,35251	-0,00057	0,12882	-0,03716	0,01161
26	116,4	3463,83486	0,0219	-0,04646	-0,00928	0,00227
27	137	3456,05368	0,00401	0,01453	-0,08118	-0,00095
28	540,2	3447,70293	-0,00053	0,00501	0,0121	0,00313
29	943,2	3445,51042	-0,00587	0,00832	-0,0105	-0,01195
30	187,9	3443,47531	0,00811	-0,01606	-0,01399	0,01318
31	368,2	3434,76401	0,0025	0,00064	0,00546	-0,00677
32	386,6	3430,2482	-0,01087	0,0178	0,00902	-0,0387
33	523,3	3398,11346	-0,00866	0,15618	-0,03369	-0,02534
34	10,1	3345,04528	0,00204	-0,02347	0,01154	0,1001
35	1042	3322,11064	-0,02458	0,07686	0,0329	-0,15035
36	328,1	3294,16915	-0,01908	-0,0289	0,18504	-0,06435
37	929,3	3255,05542	0,11291	-0,24443	-0,08734	0,24557
38	961,5	3251,3038	0,10897	-0,12252	-0,25239	0,0555
39	239,3	3240,21573	0,291	-0,79244	-0,08194	0,23327
40	581,2	3181,14592	0,06385	-0,11518	-0,08973	-0,11443
41	1469,6	3136,32183	0,36814	0,40464	-0,65058	0,33205
42	887,6	3054,72121	-0,07196	-0,02133	0,18558	-0,11459
43	2386,9	3025,62778	-0,57971	-0,036	-0,08228	0,45792
44	504,9	3010,96193	-0,26906	0,00033	0,07293	0,2714

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Akzeptor	Donator	Donator	Akzeptor
45	461,8	2993,62684	0,40981	0,07533	0,2643	-0,08753
46	1033,4	2983,43375	0,06222	0,01976	0,0985	0,04595
47	1186,7	2982,01553	-0,03072	0,0906	0,27657	0,45842
48	935,5	2970,77253	0,18449	0,16229	0,28326	0,34863
49	1081,7	2963,00042	-0,26497	-0,1251	-0,26173	-0,1832
50	404,9	2960,76252	0,06541	0,01724	0,1026	0,04337
51	263	2958,59249	-0,19791	-0,0631	-0,24235	-0,11909
52	123,6	2949,92329	-0,08859	-0,05666	-0,15271	-0,17699

Tabelle A.7: Beiträge der Donator- und Akzeptorbindungen des zentralen Moleküls des globalen Minimums $n = 26$.

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Akzeptor	Donator	Donator	Akzeptor
1	29,9	3707,56508	0,00075	-0,00072	0,00018	-0,00019
2	31,8	3705,50022	0,0004	-0,0002	0,00093	-0,00125
3	37,5	3705,38623	0,00064	-0,0007	0,00121	0,00032
4	30,6	3704,24395	0,00153	0,00423	-0,00213	0,00135
5	45	3703,67192	-0,00047	-0,00178	-0,00013	-0,00171
6	24,2	3703,61375	-0,00028	-0,00533	0,00086	-0,00035
7	37,2	3702,21885	0,00131	0,00249	0,00015	-0,00115
8	83,1	3604,70568	-0,00183	-0,00103	-0,00474	0,01285
9	415,5	3604,11331	-0,00341	-0,00621	0,00199	0,00234
10	356	3580,27506	-0,00046	-0,01101	0,00548	0,00006
11	387,8	3578,18804	0,00123	0,00086	0,00325	0,00715
12	380,6	3564,35723	0,01908	-0,00344	0,00557	0,00541
13	109,9	3562,01588	-0,0028	0,00061	0,00084	-0,00069
14	230,3	3553,02101	0,00161	-0,00265	0,00654	0,00737
15	332,6	3548,50445	-0,00047	0,01026	-0,00008	0,00687
16	173,7	3535,86635	0,00022	-0,00061	0,00735	0,00085
17	353,2	3533,99168	0,01117	0,00508	0,00885	0,00646
18	188,2	3531,90918	0,00001	0,00041	-0,0059	0,01781
19	175,2	3528,83701	0,00135	-0,00095	0,00204	-0,00047
20	34,8	3508,00786	0,00331	-0,00614	0,00543	0,00916
21	116,8	3491,62908	0,01019	-0,00823	0,00799	0,00352
22	503	3474,48951	-0,00099	0,01863	-0,03276	-0,00675
23	276,7	3466,33683	0,00128	-0,01337	0,00529	-0,00476
24	110,2	3458,53134	-0,00626	-0,01902	-0,02919	0,02485
25	296,3	3452,24104	-0,01117	-0,00214	0,00693	-0,00954
26	338,2	3442,34752	-0,01619	0,01415	0,0196	-0,02304
27	422,8	3435,08988	0,01173	-0,02508	-0,00651	0,02285
28	321,4	3408,84058	-0,03658	0,01708	0,00902	-0,01298

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Akzeptor	Donator	Donator	Akzeptor
29	362,7	3381,22903	-0,11876	0,01164	0,01556	-0,01986
30	33,9	3375,43753	-0,00577	-0,0186	0,06794	0,00439
31	332,2	3360,49203	-0,01963	-0,00427	0,10801	-0,06072
32	1459,1	3327,84467	0,07018	0,00218	-0,00542	-0,00398
33	836,5	3321,73004	-0,0987	0,03052	0,00364	-0,03386
34	362,5	3296,93009	0,04395	-0,05692	0,02938	0,05682
35	618,9	3289,40092	0,02349	0,00484	-0,10797	-0,10511
36	688,9	3262,70321	0,08943	-0,1332	-0,0911	0,27588
37	246,4	3247,62826	-0,20291	0,30459	0,09718	-0,07235
38	125,8	3233,31238	-0,24647	0,44389	0,07389	-0,35957
39	606,5	3205,53192	0,31504	0,07471	-0,28784	0,41061
40	500	3162,95966	-0,06381	0,06977	0,19986	-0,23712
41	756,3	3160,9097	0,24631	0,08166	-0,01314	-0,24371
42	1198,3	3131,28302	0,10688	-0,09238	0,09323	-0,04857
43	883	3125,98339	-0,10171	0,01662	0,32106	0,07483
44	503,4	3120,42214	0,0587	-0,042	-0,10584	-0,03066
45	699,6	3104,4051	-0,21932	0,394	-0,11928	0,02384
46	1185,5	3055,00191	-0,16269	-0,42424	0,30692	-0,18053
47	1599	3042,823	0,49185	-0,11205	-0,06796	-0,46898
48	607,2	3019,51156	0,06218	0,36526	-0,30743	0,03331
49	1235,4	3014,68013	0,21794	0,16713	-0,19906	-0,17435
50	1399,9	2988,51948	0,27943	0,10385	0,07331	-0,21067
51	173,7	2985,08652	-0,15266	-0,04025	-0,08144	0,07858
52	632	2981,82417	0,10777	-0,06035	0,01129	-0,11956
53	442,8	2973,37046	-0,1637	-0,03552	-0,06566	0,09302
54	640,3	2937,75635	0,39877	0,36214	0,65971	0,34025

Tabelle A.8: Beiträge der Donator- und Akzeptorbindungen des zentralen Moleküls des globalen Minimums $n = 27$.

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Donator	Donator	Akzeptor	Akzeptor
1	29,1	3707,76496	0,00027	-0,00068	-0,00039	0,00073
2	29,3	3706,64213	-0,00101	0,00104	0,00081	0,00008
3	34,4	3705,82755	0,0003	0,00002	-0,00043	0,00043
4	31,8	3705,60903	-0,001	0,00065	-0,00049	-0,00056
5	7,7	3704,67988	0,00104	-0,0016	-0,00156	-0,00145
6	58,8	3704,59284	0,00182	-0,00357	0,00013	-0,00059
7	31,1	3703,9469	-0,0009	0,00604	0,00159	0,00075
8	37,8	3702,24737	-0,0001	-0,00273	0,0012	-0,00113
9	468,5	3580,43374	0,00363	-0,00175	0,00737	0,00056
10	240,4	3576,87351	-0,00583	0,0112	0,0031	0,00168

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Donator	Donator	Akzeptor	Akzeptor
11	365,7	3572,16695	-0,00539	-0,00525	0,00791	-0,00195
12	392,6	3562,55728	-0,00187	-0,00289	0,00004	-0,00718
13	302,7	3559,95513	0,00468	-0,00323	0,00577	0,01881
14	227,5	3553,98346	-0,00657	0,00283	-0,00766	-0,00102
15	456,6	3549,86253	-0,00377	0,01079	0,00811	0,00149
16	176,3	3548,85539	-0,0019	-0,0036	-0,00432	0,00219
17	137,2	3533,27411	-0,00503	-0,00136	0,02792	0,00614
18	247,5	3531,521	-0,00771	-0,00037	0,00078	-0,00008
19	89,3	3530,79361	-0,00026	0,00119	0,00136	-0,00129
20	38,3	3513,26841	0,00454	-0,00505	0,00695	0,00247
21	107,2	3492,9413	-0,00733	0,0059	0,00367	0,00494
22	111,3	3484,61056	0,01117	-0,01164	0,00482	0,01089
23	508,1	3480,58402	0,02612	-0,01607	0,00531	-0,00087
24	140,2	3476,97573	-0,0153	-0,01017	0,01403	0,00342
25	64,8	3465,37114	0,03058	0,01943	-0,02479	0,00055
26	345,9	3458,24778	0,00546	-0,0013	0,00211	0,01365
27	258,7	3454,22011	0,00363	-0,01236	-0,00717	-0,00212
28	445,9	3448,62036	0,01233	0,01083	-0,0181	-0,0234
29	639,5	3433,26488	0,0049	0,02128	-0,01765	-0,00501
30	324	3425,50949	0,00069	-0,01408	0,01035	0,03887
31	421,8	3419,81548	0,00919	0,00215	-0,01494	-0,02628
32	569,4	3355,7163	0,01927	0,02499	-0,02967	-0,1874
33	38,6	3350,77709	-0,08791	0,02601	-0,00539	0,0286
34	255,3	3331,79469	0,13211	0,00619	-0,09408	-0,02832
35	145,4	3303,87241	-0,02969	-0,02242	0,03324	0,10025
36	1315	3265,56626	0,03258	-0,35394	0,35099	0,21455
37	182,9	3259,53389	0,16804	0,36563	-0,19209	-0,26391
38	856,3	3239,40075	-0,10489	0,07397	0,32152	-0,01644
39	610,4	3230,26595	0,04831	0,13398	-0,00177	-0,11784
40	1630,8	3226,80976	0,08371	-0,25131	-0,0613	-0,19833
41	213,2	3213,4839	0,007	-0,02461	0,23983	-0,06447
42	123,9	3205,15671	-0,28271	-0,19989	0,3769	0,33152
43	170,7	3163,35108	-0,0867	0,04583	0,12354	-0,03934
44	1261,9	3122,11021	0,01843	0,01855	-0,00071	0,04827
45	955,8	3112,28301	-0,07246	-0,06709	-0,10958	0,08788
46	709,8	3108,89783	0,46901	-0,49905	-0,1033	-0,06738
47	910,1	3093,66305	-0,11956	-0,21	-0,41028	0,36883
48	3059	3076,98881	-0,01848	-0,15463	0,24949	-0,56226
49	60,2	3049,55395	-0,0086	-0,06928	-0,19029	-0,04347
50	713,4	3029,51333	-0,16366	0,4356	0,15844	0,12194
51	547,5	3023,94657	0,00998	0,15121	-0,22724	0,24819
52	1614,5	2987,03035	-0,07573	-0,03663	0,0343	-0,08121
53	1110,6	2982,83651	0,07098	-0,02058	-0,05934	0,03495
54	1436,9	2978,63181	0,12294	0,07145	0,0068	0,0612

Nr.	Intensität	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Donator	Donator	Akzeptor	Akzeptor
55	42,4	2974,47979	0,05162	0,0288	0,00895	0,03346
56	447,9	2972,10151	0,45584	0,12584	0,02082	0,26235
57	10,1	2969,01065	-0,02165	0,01038	0,00728	-0,0121
58	527,7	2944,11962	-0,57433	-0,21156	-0,36402	-0,19509

Tabelle A.9: Beiträge der Donator- und Akzeptorbindungen des zentralen Moleküls des globalen Minimums $n = 29$.

Anhang B

Anmerkungen

Ohne Glück kommen weder der Forscher noch die Wissenschaft aus. So war mit Glück verbunden, zur passenden Zeit sich der Herausforderung der Thematik dieser Arbeit stellen zu können. Als Initiator gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. B. Hartke für das Vertrauen, mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen zu haben und für die Idee zum vorliegenden Thema. Außerdem gebührt ihm Respekt für sein Vorbild als rastloser Forscher. Im Gleichgewicht zwischen disziplinierter Arbeit und der nötigen Freiheit auf dem Weg zum Ziel liegt der Erfolg wissenschaftlicher Arbeit begründet. Unter den Rahmenbedingungen in dieser Arbeitsgruppe war es ein leichtes, diese beiden Aspekte zu vereinen.

Die Bereitstellung der Computerressourcen im Rechenzentrum der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel und des HLRN waren essentiell für die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse. Den Mitarbeitern beider Institutionen, die als meine Ansprechpartner bei Fragen zur Programmierung und reibungslosen Nutzung der Computer zur Verfügung gestanden haben, ist dafür zu danken.

Schließlich waren die Mitglieder unserer Arbeitsgruppe sowohl Partner für fruchtbare Diskussionen als auch verantwortlich für Kurzweil während der Forschung. Speziell zählen dazu Dr. Franziska Schulz, Dipl.-Inf. André Janz, Dipl.-Phys. Frank von Horsten und Dipl.-Chem. Florian Koskowski.

Mit letzterem verband mich zusätzlich die Abhaltung der Übungen zum Rechenkurs für Chemiker. Der Rechenkurs wurde nacheinander von Herrn Prof. Dr. H.-J. Schaller und Prof. Dr. H. Mäder geleitet. Ihr kollegialer Umgang hat beim Hineinwachsen in die Lehrverantwortung sehr geholfen.

Lebenslauf

persönliche Daten

Name: **Bernhard Bandow**
Geburtsdatum: 31. Mai 1968
Geburtsort: Berlin
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1974 - 1980: Wetzlar-Grundschule Berlin
1980 - 1988: Albrecht-Dürer-Oberschule Berlin
1988: Abitur

Studium

1988 - 1992: Freie Universität Berlin (Physik)
ab 1992: Technische Universität Berlin (Physik)
Juli 1996: Vordiplom in Physik
Februar 2003: Diplom in Physik, Titel der Diplomarbeit: Modellierung dynamischer Vorgänge in Systemen mit eingeschränkter Geometrie

Berufserfahrung

06.2001 - 06.2002 Studentische Hilfskraft an der Technischen Universität Berlin
seit 06.2003: Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß die vorliegende Dissertation — abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Herrn Prof. Dr. Hartke — nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist.

Diese Arbeit hat weder in Auszügen noch in ganzer Form einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen.

Kiel, den 16. März 2007

Bernhard Bandow